

УДК 537.523.9
EDN: DUCHOD

PACS: 52.80.-s



Особенности протекания тока в разряде с жидким катодом, приготовленным из водного раствора хлорида натрия

Г. Х. Тазмеев, А. Х. Тазмеев, Х. К. Тазмеев

Проведены экспериментальные исследования разряда с жидким электролитным катодом в диапазоне токов 50–100 мА при межэлектродном расстоянии в пределах 3–4 мм. В качестве катода использован водный раствор хлорида натрия с молярной концентрацией 0,15 моль/л. Зафиксировано возникновение пульсаций тока, которые исследованы в предположении капельного переноса вещества и зарядов из водного раствора в плазму разряда. На основе анализа осциллограмм тока оценены размеры образующихся капель.

Ключевые слова: плазма, граница жидкость-плазма, перенос зарядов, разряд с жидким катодом, воднорастворный катод, пульсации тока.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-3-33-38

Введение

Большой объем исследований, проведенных за последние десятилетия, показывает перспективность разрядов с жидкими электродами для многих практических приложений. Они могут быть эффективными в обеззараживании и очистке воды [1, 2], модификации поверхности металлических изделий [3], получении оксидных порошков [4], синтезе наночастиц [5, 6] и во множестве других процессах [7–10]. Однако, в настоящее время отсутствует ясная картина взаимодействия плазмы разряда с жидкостью. В частности, не в полной мере раскрыт механизм переноса зарядов на границе «плазма-жидкий катод».

Экспериментально установлено, что вблизи жидкого электролитного катода образуется сильное электрическое поле [11, 12]. Исходя из этого в ряде исследований строится картина по аналогии с тлеющим разрядом. Считается, что положительные ионы из зоны плазмы ускоряются электрическим полем и бомбардируют жидкий катод. При этом ожидается выход (эмиссия) электронов из катода.

Эмиссия электронов из воды и водных растворов рассмотрены в работах [13, 14]. Предполагается, что процесс состоит из двух стадий. На первой стадии в результате высокоэнергетического воздействия в водном растворе образуются квазисвободные электроны. Эти электроны, замедляясь, термализуются и переходят в локализованное состояние (сольватируются). Вдобавок, внутри раствора электроны могут быть захвачены акцептором. На второй стадии электроны, оставшиеся свободными, достигнув межфазной границы жидкость-газ, преодолевают ее. Толщина слоя, в котором появляются электроны, оценена около 20 нм.

Авторами работ [15, 16] предложен механизм переноса вещества и зарядов из жидкого катода в плазму, названный неравновес-

Тазмеев Гаяз Харисович, доцент, к.т.н.

Тазмеев Алмаз Харисович, доцент, к.х.н.

Тазмеев Харис Каюмович, доцент, к.т.н.

E-mail: tazmeevh@mail.ru

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Набережночелнинский институт.

Россия, 423812, г. Набережные Челны, проспект Мира,
68/19.

Статья поступила в редакцию 10.03.2023

Принята к публикации 27.03.2023

ным испарением. Согласно этому механизму высокоэнергичные ионы гидроксония H_3O^+ , которые образуются вблизи поверхности воднорастворного катода, проникают в раствор, разрывают сетку водородных связей и выбивают молекулы воды и ионы растворенного вещества в газовую фазу. Предполагается, что такой процесс может происходить в тонком поверхностном слое толщиной не более чем 30 нм.

В работе [17] изучен перенос нелетучих компонентов раствора в диапазоне токов 10–70 мА с использованием водных растворов щелочноземельных металлов MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 . Выделены различные режимы массопереноса растворенного вещества. В области больших токов предполагается кластерный механизм. В составе водного кластера переносятся молекулы растворенной соли. Считается, что это могут быть молекулы, как таковые, либо ионные пары, переходящие в процессе переноса в молекулу в высоком колебательном возбужденном состоянии.

Еще один механизм переноса вещества из водного раствора в плазму рассмотрен в работах [18, 19]. Его суть заключается в том, что раствор распыляется и в виде мелких капелек поступает в плазму. Капельный механизм был предложен нами для объяснения причин возникновения мелкомасштабных высокочастотных пульсаций тока, которые возникают в разряде с водным раствором хлорида натрия в качестве катода при повышенных токах (0,5–10 А) [20, 21]. В данной работе проведены исследования в диапазонах малых токов с целью выявления аналогичных пульсаций тока и изучения их влияния на протекание тока в разряде.

Эксперимент

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Разряд горел между металлическим анодом 1 и поверхностью электролита 2, налитого в цилиндрический сосуд 3. Анод представлял собой вольфрамовый стержень с диаметром 3 мм, рабочий торец которого был закруглен. В качестве электролита использовался водный раствор хлорида натрия с молярной концентрацией 0,15 моль/л. Рабочий объем электролита со-

ставлял 2,0 л. Замыкание электролита к цепи электрического питания осуществлялось с помощью графитового электрода 4. Он размещался около края сосуда 3. Анод устанавливался подальше от графитового электрода. Такое расположение анода было выбрано с целью предотвращения попадания пузырьков водорода от графитового электрода в разрядную зону. Расстояние от поверхности электролита до нижнего торца анода было в пределах 3–4 мм. Исследования проводились в диапазоне токов 50–100 мА. Источником питания служил трехфазный двухполупериодный выпрямитель. Пульсации выходного напряжения сглаживались П-образным индукционно-емкостным фильтром. Функционирование фильтра проверялось регистрацией осциллограмм напряжения и тока разряда, который был возбужден между металлическими электродами. При этом в выбранном для исследований диапазоне токов пульсации и напряжения, и тока отсутствовали.

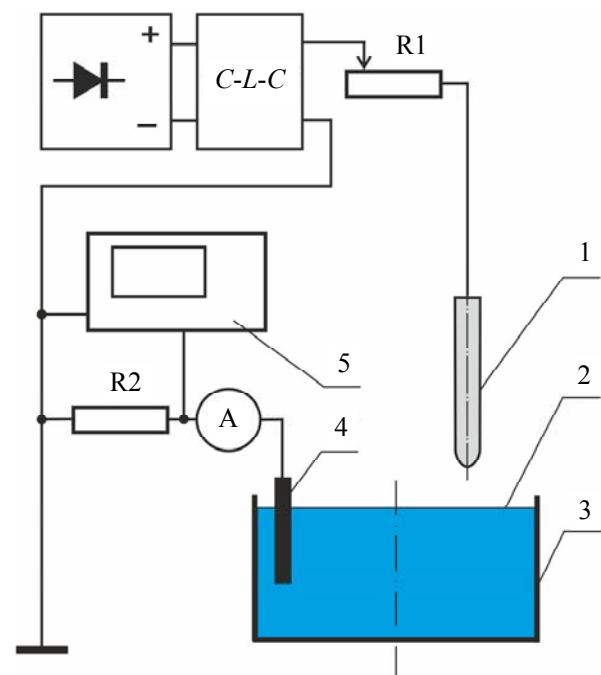


Рис. 1. Экспериментальная установка

Номинальное значение тока измерялось стрелочным прибором типа М 2015 класса точности 0,2. Регулирование тока осуществлялось изменением электрического сопротивления балластного резистора R1. Осциллограммы тока регистрировались цифровым осциллографом АКПП-15/1 (полоса пропускания 25 МГц) при помощи шунта $R_2 = 10 \text{ Ом}$.

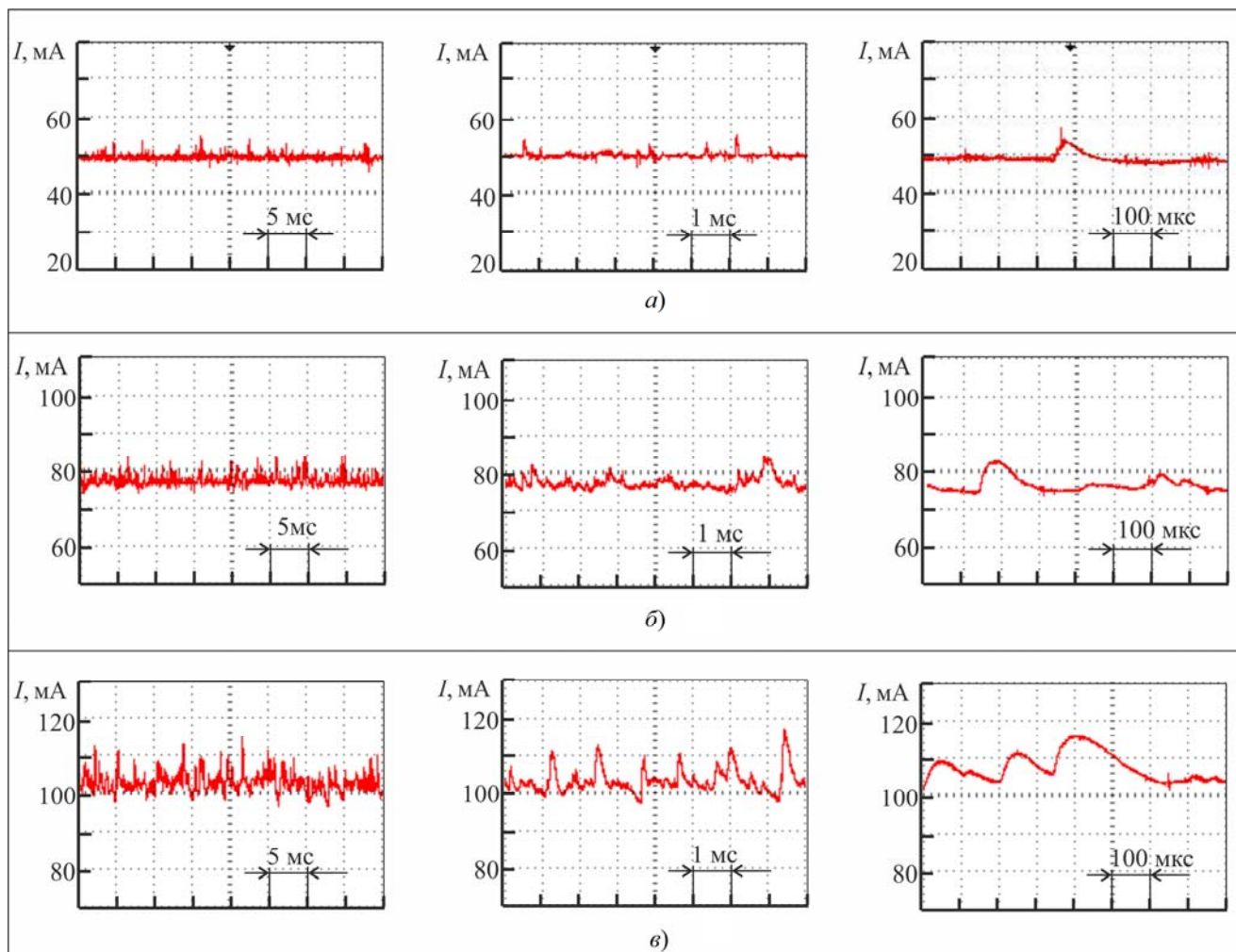


Рис. 2. Осциллограммы тока. Номинальный ток: а) – 50 мА; б) – 75 мА; в) – 100 мА

На рис. 2 приведены осциллограммы трех токовых режимов, которые зарегистрированы при разных коэффициентах развертки. Как видно из осциллограмм, характерной особенностью всех представленных режимов горения разряда является наличие пульсаций тока. Амплитуда пульсаций меняется случайным образом. Однако можно выделить некоторые закономерности, которые возникают при повышении тока. Во-первых, с увеличением тока растет амплитуда пульсаций, причем в значительной степени, даже в кратном размере. К примеру, в токовом режиме 50 мА максимальное значение амплитуды составляет порядка 5 мА (рис. 2а), а в режиме 100 мА наблюдаются пульсации с амплитудой 10 мА и более (рис. 2в). Таким образом, рост амплитуды составляет 2 и более раза. Тем не менее, пульсации тока можно считать мелкомасштабными, т.к. амплитуды пульсаций сравнительно малы по сравнению с номинальным значением тока. Вторая закономерность свя-

зана с повторяемостью пульсаций. С увеличением тока пульсации происходят намного чаще. Так, например, в токовом режиме 50 мА наиболее заметные случайные импульсы тока фиксируются в отдельности (рис. 2а), т.е. между ними наблюдаются паузы. Такую картину наглядно демонстрируют осциллограммы, зарегистрированные с масштабом времени 100 мкс. Как видно, в токовом режиме 75 мА такие паузы сокращаются (рис. 2б), а в токовом режиме 100 мА практически исчезают (рис. 2в). При этом случайные импульсы начинают накладываться друг на друга.

Обсуждение результатов

На осциллограммах, зарегистрированных при малых значениях коэффициента развертки, отдельные случайные импульсы тока вырисовываются в виде плавных «бугорков». На рис. 3 такие «бугорки» изображены в увеличенном масштабе. Можно обратить внима-

ние на геометрическое сходство «бугорков». Оно заключается в следующем. Фронт нарастания тока АВ намного круче фронта спада CD. Такая картина наблюдается во всех

токовых режимах, и она отчетливо отображается на осциллограммах, зарегистрированных с масштабом времени 100 мкс/дел (рис. 3а и 3б).

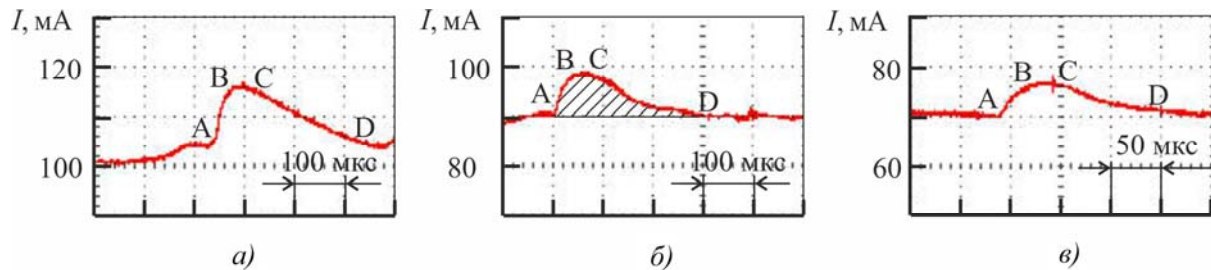


Рис. 3. Характерные картины нарастания и спада тока в случайных импульсах. Номинальный ток: а) – 100 мА; б) – 90 мА; в) – 70 мА

Наиболее вероятный механизм возникновения пульсаций тока связан с капельным переносом вещества жидкого электролитного катода в разрядную область. В составе капелек переносятся ионы, содержащиеся в электролите. В разрядной области капельки подвергаются тепловому воздействию и разрушаются. При этом ионы высвобождаются и начинают участвовать в создании электрического тока. В начальный момент разрушения капельки количество высвобождаемых ионов растет, и ток увеличивается. Такому процессу соответствует фронт нарастания тока АВ на рисунках 3а, 3б и 3в. По мере разрушения размеры капельки уменьшаются, соответственно, поступление ионов в разрядную область замедляется и ток падает. Такой процесс фиксируется на осциллограмме в виде кривой спада тока CD. Из полученных осциллограмм следует, что суммарное время нарастания и спада тока меняется в достаточно широких пределах: от десятков до несколько сот микросекунд. С точки зрения капельного переноса вещества такая ситуация является вполне приемлемой, т.к. могут быть образованы капельки разных размеров. Повышение тока может привести к увеличению размеров капелек. Такое предположение, по всей вероятности, является верным. На самом деле, как следует из полученных осциллограмм, чем выше ток, тем крупнее «бугорки» (рис. 2, крайние справа осциллограммы с масштабом времени 100 мкс/дел). Следует отметить, что наряду с крупными продолжают появляться капельки малых размеров. При этом быстрота образования капелек нарастает. В таких условиях в

разрядной области одновременно может происходить разрушение нескольких капелек. Поэтому при повышенных токах участки нарастания тока одних «бугорков» могут быть наложены на участки спада предыдущих «бугорков» так, как это зафиксировано на рис. 2в (осциллограмма с масштабом времени 100 мкс/дел).

Количество электрического заряда Δq , выносимого единичной каплей, численно равно площади «бугорка». На рис. 3б «бугорок» заштрихован. В данном случае площадь «бугорка» равна площади, ограниченной замкнутым контуром А-В-С-D-А. В единицах электрического заряда она равна 1100 нКл при записи чисел с округлением до сотен. Итак, капелька содержит заряд $q_{dr} = 1100$ нКл. Она в целом электронейтральна, следовательно, положительные и отрицательные электрические заряды содержатся в ней поровну: $q^+ = q_{dr}/2$ и $q^- = q_{dr}/2$. Можно считать, что положительные электрические заряды в основном представляют собой ионы натрия Na^+ . При таком предположении разделив q^+ на элементарный заряд e находим количество ионов натрия в единичной капельке. Далее можно определить объем капельки по формуле

$$V_{dr} = \frac{q_{dr}}{2 \cdot e \cdot N_A \cdot C},$$

где N_A – число Авогадро; C – молярная концентрация электролита. После подстановки числовых значений получаем 38×10^{-12} л. Таким образом, в данном случае объем капельки V_{dr} составляет 38 пл. Если капельку условно

представить в виде шара, то ее диаметр d_{dr} будет 41,5 мкм.

В таблице приведены результаты вычислений, полученные при рассмотрении крупно-размерных «бугорков».

Таблица

Расчетные параметры крупных капелек

Номинальный ток, мА	q_{dr} , нКл	V_{dr} , пЛ	d_{dr} , мкм
50	300	10	26,6
75	900	31	38,7
100	2400	83	53,6

Таким образом, расчеты показывают, что могут образоваться мелкодисперсные капельки с диаметрами в десятки микрометров. При определенных условиях можно визуализировать движение капелек с такими размерами [22].

Заключение

Выполненные экспериментальные исследования показали наличие пульсаций тока в диапазоне токов 50–100 мА при использовании водного раствора хлорида натрия в качестве катода. Установленные по результатам исследований закономерности пульсаций тока во многом соответствуют капельной модели переноса вещества из жидкого катода в плазму и расширяют границы применения данной модели.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – МК-111.2022.1.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Locke B. R., Sato M., Sunka P., Hoffmann M. R., Chag J.-S. / Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. № 3. P. 882.

2. Сон Э. Е., Суворов И. Ф., Какуров С. В., Гайсин А. Ф., Самитова Г. Т., Соловьева Т. Л., Юдин А. С., Рахлецова Т. В. / ТВТ. 2014. Т. 52. № 4. С. 512.
 3. Drozhzhin S. A., Kashapov R. N., Kashapov L. N., Kashapov N. F. / J. Phys.: Conf. Ser. 2021. Vol. 1923. P. 012027.
 4. Valiev R. A., Shakirov Yu. I., Iliuchin A. N. / J. Phys.: Conf. Ser. 2014. Vol. 567. P. 012040.
 5. Saito G., Akiyama T. / Journal of Nanomaterials. 2015. Vol. 2015. P. 123696.
 6. Бураков В. С., Невар Е. А., Неделько М. И., Тарасенко Н. В. / Российский химический журнал. 2013. Т. 57. № 3–4. С. 17.
 7. Шутков Д. А., Бобкова Е. С., Рыбкин В. В. / Изв. вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 6. С. 49.
 8. Наумова И. К., Субботкина И. Н., Тутов В. А., Хлюстова А. В., Сироткин Н. А. / Прикладная физика. 2021. № 4. С. 40.
 9. Суров О. В., Воронова М. И., Тутов В. А., Захаров А. Г. / Прикладная физика. 2021. № 1. С. 17.
 10. Bruggeman P. J. et al. / Plasma sources science and technology. 2016. Vol. 25. № 5. P. 053002.
 11. Гайсин Ф. М., Гизатуллина Ф. А., Камалов Р. Р. / ФизХОМ. 1985. № 4. С. 58.
 12. Чистолинов А. В., Тюфтяев А. С., Гаджиев М. Х. / Прикладная физика. 2021. № 5. С. 5.
 13. Поляков О. В., Бадалян А. М., Бахтурова Л. Ф. / ХВЭ. 2003. Т. 37. № 5. С. 367.
 14. Поляков О. В., Бадалян А. М., Бахтурова Л. Ф. / Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2007. Т. 5. С. 1.
 15. Захаров А. Г., Максимов А. И., Тутова Ю. В. / Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 260.
 16. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И., Тутов В. А. / ХВЭ. 2003. Т. 37. № 5. С. 362.
 17. Хлюстова А. В., Максимов А. И., Сироткин Н. А. / Электронная обработка материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 66.
 18. Yang Z., Kovach Y., Wang Z., Foster J. / Plasma Sources Science and Technology. 2022. Vol. 31. № 11. P. 115008.
 19. Shirai N., Suga G., Sasaki K. / Plasma Sources Science and Technology. 2020. Vol. 29. № 2. P. 025007.
 20. Tazmeev G. K., Timerkaev B. A., Tazmeev K. K. / J. Phys.: Conf. Ser. 2016. Vol. 669. P. 012057.
 21. Tazmeev G. K., Timerkaev B. A., Tazmeev K. K. / J. Phys.: Conf. Ser. 2019. Vol. 1328. P. 012075.
 22. Кузнецов Г. В., Куйбин П. А., Стрижак П. А. / Теплофизика и аэромеханика. 2014. Т. 21. № 5. С. 637.

Features of current flow in a discharge with a liquid cathode prepared from an aqueous solution of sodium chloride

G. K. Tazmeev, A. K. Tazmeev and K. K. Tazmeev

Kazan (Volga Region) Federal University, Naberezhnye Chelny Institute
68/19, Mira Ave., Naberezhnye Chelny, 423812, Russia
E-mail: tazmeevh@mail.ru

Received 10.03.2023; accepted 27.03.2023

Experimental studies of a discharge with a liquid electrolyte cathode in the current range of 50–100 mA at an interelectrode distance of 3–4 mm were carried out. An aqueous solution of sodium chloride with a molar concentration of 0.15 mol/l was used as the cathode. The presence of current ripple in the investigated range of parameters were fixed. The appearance of current ripple were considered under the assumption of a droplet transfer of matter and charges from an aqueous solution to the discharge plasma. Based on the analysis of the current waveforms, the sizes of individual droplets were estimated.

Keywords: gas discharge, liquid electrode, electrolyte cathode, contact glow discharge electrolysis, mass carryover of electrolyte.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-3-33-38

REFERENCES

1. Locke B. R., Sato M., Sunka P., Hoffmann M. R. and Chag J.-S., *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 882 (2006).
2. Son E. E., Suvorov I. F., Kakurov S. V., Solov'eva T. L., Yudin A. S., Rakhletsova T. V., Gaisin A. F. and Samitova G. T., *High temperature* **52**, 490 (2014).
3. Drozhzhin S. A., Kashapov R. N., Kashapov L. N. and Kashapov N. F., *J. Phys.: Conf. Ser.* **1923**, 012027 (2021).
4. Valiev R. A., Shakirov Yu. I. and Iliuchin A. N., *J. Phys.: Conf. Ser.* **567**, 012040 (2014).
5. Saito G. and Akiyama T., *Journal of Nanomaterials*. **2015**, 123696 (2015).
6. Burakov V. S., Nevar E. A., Nedel'ko M. I., and Tarasenko N. V., *Russian Journal of General Chemistry*. **85** (5), 1222 (2015).
7. Shutov D. A., Bobkova E. S., and Rybkin V. V., *ChemChemTech*, **57**(6), 49 (2014).
8. Naumova I. K., Subbotkina I. N., Titov V. A., Khlyustova A. V., and Sirotkin N. A., *Prikladnaya Fizika*, No. 4, 40 (2021).
9. Surov O. V., Voronova M. I., Titov V. A. and Zakharov A. G., *Applied Physics*, № 1, 17 (2021) [in Russian].
10. Bruggeman P. J. et al., *Plasma sources science and technology* **25**, 053002 (2016).
11. Gaisin F. M., Gizatullina F. A. and Kamalov R. R., *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, № 4, 58 (1985).
12. Chistolov A. V., Tyufyaev A. S. and Gadzhiev M. Kh., *Applied Physics*, № 5, 5 (2021) [in Russian].
13. Polyakov O. V., Badalyan A. M. and Bakhturova L. F., *High Energy Chemistry* **37**, 322 (2003).
14. Polyakov O. V., Badalyan A. M. and Bakhturova L. F., *Fiziko-khimicheskaya kinetika v gazovoy dinamike* **5**, 1 (2007).
15. Zakharov A. G., Maksimov A. I. and Titova Yu. V., *Russian Chemical Reviews* **76**, 235 (2007).
16. Kutepov A. M., Zakharov A. G., Maksimov A. I. and Titov V. A., *High Energy Chemistry* **37**, 317 (2003).
17. Khlyustova A. V., Maksimov A. I. and Sirotkin N. A., *Elektronnaya obrabotka materialov* **47**, 66 (2011).
18. Yang Z., Kovach Y., Wang Z. and Foster J., *Plasma Sources Science and Technology* **31**, 115008 (2022).
19. Shirai N., Suga G. and Sasaki K., *Plasma Sources Science and Technology* **29**, 025007 (2020).
20. Tazmeev G. K., Timerkaev B. A. and Tazmeev K. K., *J. Phys.: Conf. Ser.* **669**, 012057 (2016).
21. Tazmeev G. K., Timerkaev B. A. and Tazmeev K. K., *J. Phys.: Conf. Ser.* **1328**, 012075 (2019).
22. Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. and Kuibin P. A., *Thermophysics and Aeromechanics* **21**, 609 (2014).