

УДК 537.523

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТОДА

© 2019 г. С. А. Пивоваренок\*

*Ивановский государственный химико-технологический университет 153000, Иваново, Россия*

*\*E-mail: sap@isuct.ru*

Поступила в редакцию 19.12.2018 г.

После доработки 29.04.2019 г.

Принята к публикации 08.05.2019 г.

Были получены электрофизические параметры разряда атмосферного давления с водным раствором перманганата калия в качестве катода. Найдены катодное падение потенциала, напряженность электрического поля в положительном столбе разряда, плотность тока от концентрации раствора и тока разряда, а также коэффициент  $\gamma$ -эмиссии.

*Ключевые слова:* газовый разряд, жидкий катод, плазма-жидкость, перманганат калия

**DOI:** 10.1134/S0023119319050085

### ВВЕДЕНИЕ

Большое количество работ, опубликованных в последнее время, связанных с исследованиями тех или иных аспектов неравновесной плазмы атмосферного давления, создаваемой с помощью газовых разрядов в растворах или над их поверхностью, подчеркивает увеличивающийся интерес исследователей к этой области химии и физики плазмы. Одна из причин этого интереса заключается в новых возможностях, которые открывают эти разряды для практического использования. Сейчас разряд подобного типа применяется для решения целого ряда задач: от очистки проточной воды от стойких органических и неорганических загрязнений, решая тем самым вопросы экологии окружающей среды, до модификации полимеров в хирургии [1, 2].

К настоящему времени уже опробованы такие приложения как плазменные скальпели, миниатюрные источники излучения для анализа водных растворов, содержащих примеси ионов металлов, в том числе тяжелых металлов, стерилизация различных изделий медицинского назначения, модификация поверхности полимерных материалов и некоторые другие. Одним из перспективных направлений использования таких разрядов является их применение для разрушения органических и неорганических загрязнений, содержащихся в сточных водах. Привлекательность плазменной обработки заключается в том, что она не требует каких-либо реагентов, источников озона или УФ-излучения, поскольку все эти компоненты

образуются при горении разряда. Рациональная организация таких технологий невозможна без фундаментальных знаний о кинетике и механизмах процессов (приводящих к образованию химически активных частиц как в самой плазме, так и в растворе, находящемся в контакте с ней), которые, в свою очередь, определяются электрофизическими параметрами разряда. Следует отметить, что параметры разрядов атмосферного давления с жидким электродом изучены недостаточно хорошо, так как подавляющее большинство методов, разработанных и обоснованных для плазмы низкого давления, при высоких давлениях неприменимы.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Разряд постоянного тока атмосферного давления в воздухе возбуждался приложением постоянного напряжения между металлическим электродом и поверхностью раствора (рис. 1). В качестве анода выступал заостренный титановый электрод, а медный электрод погружался в раствор для замыкания внешней цепи. Расстояние “анод–поверхность электролита” варьировалось от 10 до 0 мм. Ток разряда варьировался от 20 до 80 мА. Для приготовления раствора навеску перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) растворяли в дистиллированной воде. Начальные концентрации раствора изменялись в пределах 0.18–2.36 ммоль/л. Объем обрабатываемого раствора составлял 70 мл.

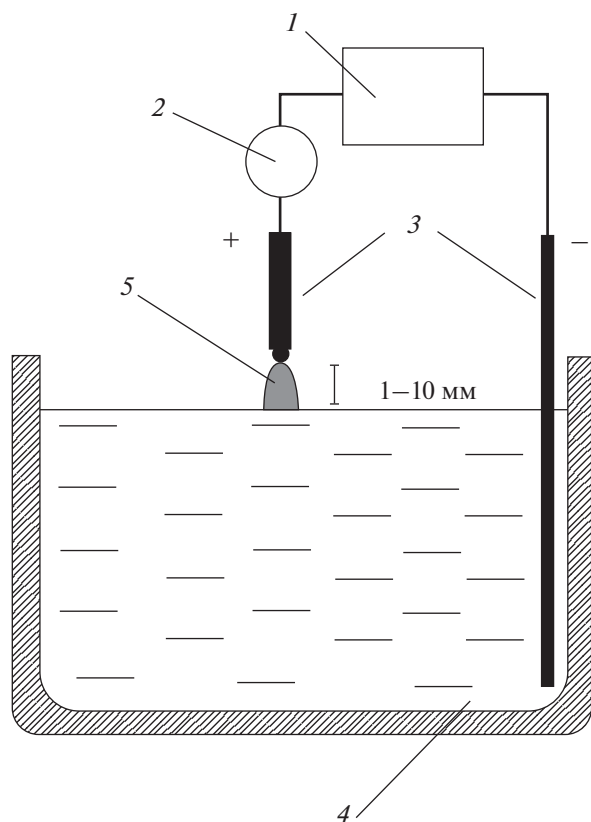


Рис. 1. Тлеющий разряд постоянного тока над поверхностью раствора: 1 – источник питания, 2 – амперметр, 3 – электроды, 4 – раствор, 5 – зона плазмы.

Для того чтобы определить напряженность электрического поля ( $E$ ) в столбе и катодное падение потенциала ( $U_c$ ), измерялась разница потенциалов “анод–катод” как функция расстояния “анод–поверхность раствора”. Использовался цифровой мультиметр True RMS Fluke 289. Падение потенциала на слое раствора измерялось при касании анода поверхности, и это значение вычиталось из полного падения потенциала. Обработка линейной части зависимости методом наименьших квадратов давала значение  $E$ , а экстраполяция к нулевому расстоянию – величину  $U_c$ . Воспроизводимость измерений проверялась в серии не менее чем из 5 опытов. Результаты обрабатывались с доверительной вероятностью 0.95.

Для регистрации спектров излучения разряда использовался двухканальный спектрофотометр Avaspec-2048FT-2 (интервал длин волн 200–1100 нм) с разрешающей способностью 1.17 нм. Регистрация спектра в цифровой форме и его обработка осуществлялись с помощью программного обеспечения из комплекта спектрофотометра. Спектры регистрировались с накоплением сигнала, отсеиванием шумов и усреднением результатов многочисленных отсчетов.

Все экспериментальные данные усреднялись по пяти сериям экспериментов для каждого набора параметров разряда и концентрации раствора. Для того чтобы влияние большого количества паров воды на результаты снизить, измерения проводились при малых временах горения разряда (30–40 с).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разряд представляет собой конусообразный светящийся столб, и наблюдаются основные характерные области для тлеющего разряда: катодное свечение, темное пространство, положительный столб и анодное свечение.

На рис. 2 представлен спектр излучения разряда с электролитным катодом. В диапазоне длин волн 200–400 нм в спектре наблюдались полосы излучения молекулярного азота  $N_2$  ( $C^3\Pi_u, V' \rightarrow V^3\Pi_g, V''$ ),  $\gamma$ -системы молекулы NO ( $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ ) и излучение радикалов OH ( $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ ). Это говорит о том, что происходит перенос молекул растворителя (воды) в зону плазмы, и поэтому необходимо проводить измерения при малых временах обработки, чтобы уменьшить влияние паров воды на результаты экспериментов.

На рис. 3 представлены зависимости катодного падения потенциала и напряженности электрического поля в положительном столбе разряда от концентрации исходного раствора. Зависимость катодного падения потенциала имеет слабовыраженный максимум в области малых концентраций (0.36 ммоль/л), и наблюдается уменьшение данной величины с ростом концентрации раствора (возможно, данный факт связан с увеличением скорости переноса легко ионизируемых атомов щелочных металлов в газовую фазу). Однако в пределах погрешности  $U_c$  фактически не зависит от концентрации раствора. Величина  $U_c$  составила 600–700 В, эти значения близки к значениям для разряда, в котором в качестве жидкого электрода выступала дистиллированная вода [3, 4], вероятнее всего, это связано с тем, что концентрации исходного раствора были достаточны малы. Полученное значение катодного падения потенциала значительно превышает величину, которая наблюдается для разрядов низкого давления (~1 торр) с металлическими катодами (~200–300 В [5]). Исходя из этого, можно ожидать, что для электролитного катода коэффициент электрон-ионной эмиссии ( $\gamma$ ) будет существенно ниже, чем для металлических.

Что касается напряженности электрического поля, то наблюдается небольшой рост данной величины с увеличением концентрации исходного раствора: при увеличении концентрации раствора в 13 раз,  $E$  увеличивается приблизительно в 1.2 раза (770–900 В/см). В области концентраций

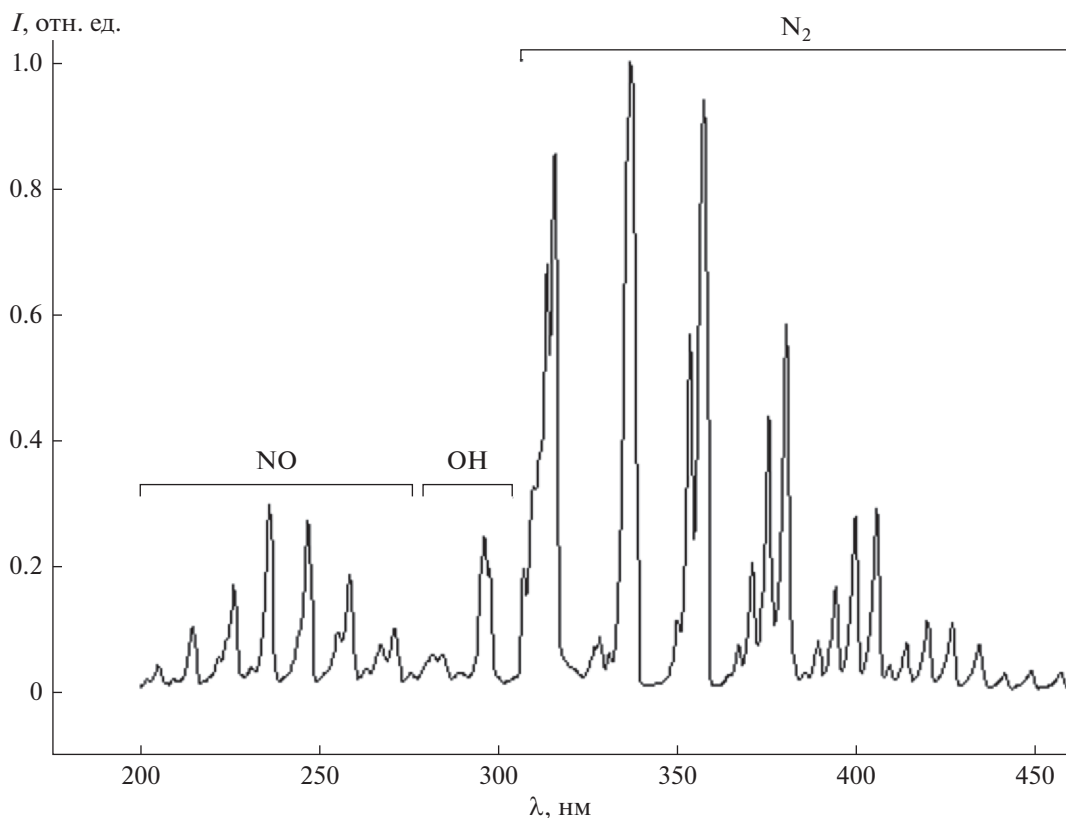


Рис. 2. Спектр излучения разряда (катод—раствор  $\text{KMnO}_4$ ,  $i = 40 \text{ mA}$ ,  $C = 0.36 \text{ ммоль/л}$ ).

0.18–1.45 ммоль/л в пределах погрешности не зависит от концентрации раствора.

Используя цифровую камеру, были сделаны фотографии горящего разряда. По ним с помощью цифрового штангенциркуля были определены размеры (диаметры) областей катодной привязки и столба разряда на половине его высоты в пикселях. Зная действительный размер электрода, по пропорциям были определены действительные размеры этих областей. По полученным диаметрам была определена площадь катодной привязки по выражению (1):

$$S = \pi d^2/4, \tag{1}$$

где  $d$  — диаметр катодной привязки.

Плотность тока ( $j$ ) определялась по отношению тока разряда к площади катодной привязки. С увеличением концентрации раствора величина плотности тока (пример для тока разряда 40 мА) растет как в положительном столбе разряда (1.48–2.34 А/см<sup>2</sup>), так и катодном пятне (0.27–0.9 А/см<sup>2</sup>).

На рис. 4 представлена зависимость катодного падения потенциала от тока разряда. Из данной зависимости видно, что в пределах погрешности

величина  $U_c$  не зависит от тока разряда, что характерно для нормального тлеющего разряда.

На рис. 5 представлена зависимость напряженности электрического поля в положительном столбе от тока разряда. С увеличением тока разряда наблюдается снижение величины напря-

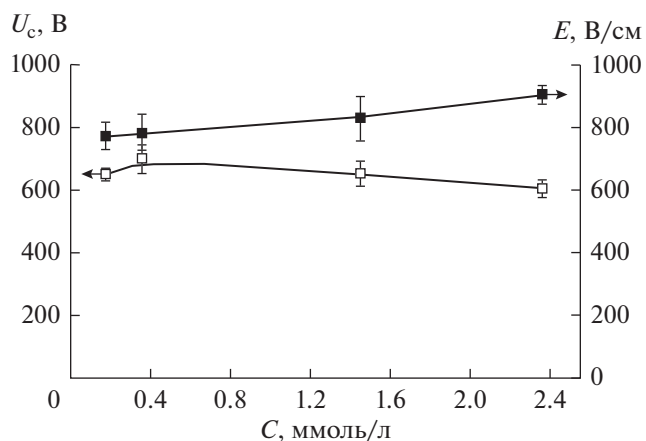


Рис. 3. Напряженность электрического поля в положительном столбе разряда и катодное падение потенциала в зависимости от концентрации исходного раствора,  $i = 40 \text{ mA}$ .

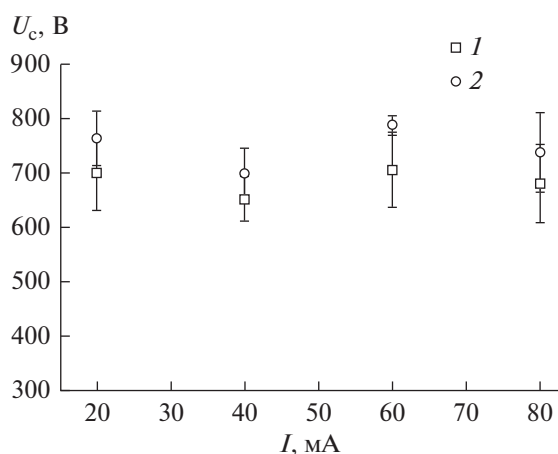


Рис. 4. Зависимость катодного падения потенциала от тока разряда: 1 –  $C = 1.45$  ммоль/л, 2 –  $C = 0.36$  ммоль/л.

женности поля. Вероятнее всего, это связано с тем, что с ростом тока разряда в зону плазмы увеличивается перенос атомов металлов с низкими потенциалами ионизации, и требуется меньшая величина  $E$ , необходимая для существования стационарного разряда.

Также можно отметить, что в плазме разряда с жидким катодом напряженность поля выше, чем в разряде с металлическим катодом [6]. Более высокие значения напряженности поля, возможно, связаны с процессами прилипания электронов к молекулам воды. Увеличение скорости гибели электронов приведет к тому, что система будет стремиться увеличить скорость процесса ионизации для поддержания заданного тока разряда.

Один из процессов переноса частиц через границу раздела фаз “плазма–раствор”, который определяет возможность горения разряда, является эмиссия электронов при горении тлеющего разряда с электролитным катодом. Коэффициент  $\gamma$ -эмиссии для металлических катодов в воздухе составляет  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  [5, 7]. Разряд атмосферного давления с жидким катодом по совокупности характеристик относится к нормальному тлеющему разряду, поэтому согласно классической теории был оценен коэффициент  $\gamma$ -эмиссии электронов из электролита по соотношению (2):

$$U_c = 2.72 - \frac{B}{A} \ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma} \right), \quad (2)$$

где  $U_c$  – катодное падение потенциала,  $A$  и  $B$  – коэффициенты, которые входят в выражение, аппроксимирующее зависимость первого таун-

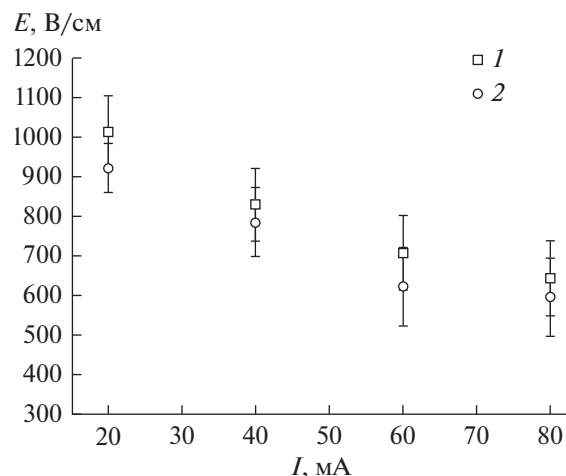


Рис. 5. Зависимость напряженности электрического поля в положительном столбе от тока разряда: 1 –  $C = 1.45$  ммоль/л, 2 –  $C = 0.36$  ммоль/л.

сендовского коэффициента ионизации от приведенной напряженности поля (для воздуха  $A = 15$  [см<sup>-1</sup> торр<sup>-1</sup>],  $B = 365$  [В см<sup>-1</sup> торр<sup>-1</sup>]) [5]. Для жидкого катода (перманганат калия) он составил  $10^{-5}$ – $10^{-4}$ , что согласуется с работами [7, 8]. Эти оценки являются достаточно грубыми, так как механизм эмиссии электронов из растворов на данный момент не установлен, и с изменением тока разряда может изменяться состав газа в катодной области.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы электрофизические характеристики разряда постоянного тока при атмосферном давлении в воздухе над водным раствором перманганата калия. По совокупности характеристик данный разряд можно отнести к нормальному тлеющему разряду. С ростом концентрации раствора величина плотности тока растет как в положительном столбе разряда ( $1.48$ – $2.34$  А/см<sup>2</sup>), так и катодном пятне ( $0.27$ – $0.9$  А/см<sup>2</sup>). Коэффициент  $\gamma$ -эмиссии для жидкого катода составил  $10^{-5}$ – $10^{-4}$ .

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы в качестве фундамента, который необходим для моделирования газового разряда такого типа и установления каналов плазмохимической деструкции растворенного вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 3.1371.2017/4.6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stalder K.R., Mcmillen D.F., Woloszko J.* // *J. Phys.* 2005. V. 38. № 11. P. 1728.

2. Бобкова Е.С., Сунгурова А.В., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 3. С. 216.
3. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 260.
4. Verreycken T., Schram D.C., Leys C., Bruggeman P. // Plasma Sources Sci. Technol. 2010. V. 19. P. 045004.
5. Fridman A. Cambridge University Press, New York, 2008.
6. Петров А.Е., Калбенин Д.А., Титов В.А., Куленцан А.Л., Смирнов С.А. // Горение и плазмохимия. 2011. Т. 9. № 3. С. 160.
7. Хлюстова А.В., Максимов А.И., Титов В.А. // 3-й Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново. 2002. Т. 1. С. 106.
8. Максимов А.И., Хлюстова А.В. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 562.