

Численное моделирование состава газовой фазы в тлеющем разряде с электролитным катодом

Н. А. Сироткин, А. В. Хлюстова, **А. И. Максимов**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук,
ул. Академическая, д. 1, г. Иваново, 153045, Россия, e-mail: kav@isc-ras.ru

Представлены результаты численного анализа состава газовой фазы с учетом переноса растворенного вещества. Расчеты показали, что основным положительным ионом является H_2O^+ , а концентрация возбужденных атомов натрия в зоне плазмы достаточна для появления резонансной спектральной линии атома металла.

Ключевые слова: тлеющий разряд, численное моделирование, состав газовой фазы.

УДК 537.525

ВВЕДЕНИЕ

Зажигание газового разряда над поверхностью электролитного катода приводит к появлению динамической границы раздела фаз плазма-раствор. Поверхность электролитного катода бомбардируется энергичными положительными ионами, которые вызывают протекание химических и физических процессов, как в жидкой, так и в газовой фазе. Ионная бомбардировка электролитного катода приводит также к переносу из раствора в газовую фазу нейтральных и заряженных частиц его компонентов, в том числе и нелетучих [1–3]. Таким образом, уже в начальный момент горения над поверхностью раствора меняется состав газовой фазы, в которой горит разряд. Тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным катодом имеет одно существенное отличие от классического тлеющего разряда пониженного давления с металлическими электродами, а именно: в эмиссионном спектре разряда присутствуют спектральные линии, относящиеся к материалу катода [4, 5].

Авторы [6] численными методами анализировали состав газовой фазы в приэлектродных областях в системе тлеющего разряда с двумя электролитными электродами. При теоретическом расчете учитывались следующие химические частицы: одноатомные (Ar , Ar^+ , C^+ , C , C^- , H^+ , H , H^- , O^+ , O , O^- , N , N^+), двухатомные (C_2 , C_2^- , C_2^+ , CH , CH^+ , CH^- , CN , CN^- , CN^+ , CO , CO^+ , CO^- , H_2 , H_2^+ , N_2 , N_2^- , N_2^+ , NH , NH^+ , NH^- , NO , NO^- , NO^+ , O_2 , O_2^- , O_2^+ , OH , OH^- , OH^+) и многоатомные частицы (C_2N , C_2O , C_3 , CNN , CNO , CO_2 , CO_2^- , N_2O , N_2O_2 , N_3 , NCN , NO_2 , NO_2^- , O_3 , C_2N_2 , C_3O_2 , C_4 , C_4N_2 , C_5 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , NO_3). Расчет проводился для двух начальных условий: 99% воздух – 1% водяной пар и 45% водяной пар – 55% воздуха. В первом случае основным компонентом газовой фазы является молекулярный азот N_2 , во втором – вода и азот. Электроней-

тральность плазмообразующего газа в первом случае достигается в основном рекомбинацией электронов с NO^+ , во втором – H_3O^+ , NO^+ и электронов. При первоначальном 45% содержании водяного пара для всех температур в газовой фазе наблюдается большое количество таких частиц, как OH и H . Авторами было отмечено, что данные, полученные при соотношении 45% паров воды 55% воздуха, хорошо согласуются с экспериментальными оценками влажности воздуха (30–40%) в катодной области горения разряда. Стоит отметить, что при этом расчете не учитывались частицы, относящиеся к жидкой фазе, и в частности растворенное вещество.

Определить концентрации всех частиц, находящихся в зоне горения разряда, какими-либо экспериментальными методами крайне трудно. Например, спектральными методами можно определить лишь интенсивности излучения полос некоторых активных частиц: возбужденных молекул плазмообразующего газа и продуктов их распада, фрагментов молекул растворителя и возбужденных атомов растворенного вещества: O , N , Na , N_2 , OH , NO . Зондовые методы позволяют определить концентрацию электронов в зоне плазмы [7]. Цель данной работы – определение состава газовой фазы над поверхностью электролитного катода при зажигании электрического разряда. Нами была предпринята попытка теоретически вычислить концентрации частиц, образующихся в ходе горения разряда. Преимущество данного подхода в том, что учитываются многие условия, такие как температура в зоне плазмы, распыление растворителя и растворенного вещества, постоянное значение концентрации электронов, определяемой током разряда. Также мы решили выяснить, будет ли расчетная концентрация возбужденных атомов металла, предшественником которого является катион соли в растворе, достаточной для появления его спектральной линии в эмиссионном спектре.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для оценки состава газовой фазы были выбраны реакции (138) с участием как молекул исходного газа, так и различных частиц, образующихся в зоне плазмы (в газовой фазе): O_2 , N_2 , H_2O , H_2 , NO , H , O , OH^\cdot , NO_2 , N_2O , HNO , HO_2 , O_3 , NO_3 , H_2O_2 , H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, N_2^+ , O_2^+ , HNO_2 , N , O_2^\cdot , H_2O^+ , HNO_3 , Na , Cl , Na^\cdot , Cl_2 , HCl , NaO , NaO_2 , $NaNO$, Na^+ , Cl^- , e , H^\cdot , OH^- , O_2^- , O^- , N_2^- .

Список всех реакций представлен в табл. 1. Константы скорости каждой реакции пересчитывались с учетом температуры в зоне плазмы. Для наших расчетов использовалось значение 1000К.

На основе этих реакций была составлена система, содержащая 41 дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации каждой частицы с течением времени:

$$\frac{dC_i}{dt} = \pm k_1 \cdot C_1 \cdot C_i \pm k_2 \cdot C_2 \cdot C_i \dots \pm k_n \cdot C_n \cdot C_i.$$

Все эти уравнения, а также константы скоростей реакции были внесены в программу Maple 14 и далее решены численно. Для решения дифференциальных уравнений в численном виде используется функция dsolve с параметром numeric или type=numeric. При этом решение возвращается в виде специальной процедуры, по умолчанию реализующей широко известный метод решения дифференциальных уравнений Рунге–Кутта–Фелберга порядков 4 и 5 (в зависимости от условий адаптации решения к скорости его изменения). Также с помощью параметра 'abserr' = 10^{-7} задавалась величина абсолютной погрешности решения. Maple реализует адаптируемые к ходу решения методы, при которых шаг решения h автоматически меняется, подстраиваясь под условия решения. Так, если прогнозируемая погрешность решения становится больше заданной, шаг решения автоматически уменьшается. Решение производилось в интервале времени $t = 0-0,1$ с.

Расчеты проводились для системы тлеющего разряда точечно-планарного типа при атмосферном давлении. Металлический электрод – анод расположен над поверхностью электролитного катода на расстоянии 1 мм. Ток разряда – 25 мА. Раствор NaCl с концентрацией 0,1 моль/л. Напряженность поля составляет 10^3 В/см, катодное падение потенциала – 500 В [13].

При расчетах было сделано допущение, что концентрация электронов постоянна и определяется током разряда. Известно, что

$$j = e \cdot n_e \cdot \mu \cdot E, \text{ где } j = \frac{I}{S},$$

отсюда можно оценить концентрацию электронов, зная ток разряда:

$$n(e) = \frac{I}{S \cdot e \cdot \mu \cdot E},$$

где I – сила тока разряда (25 мА); S – площадь сечения разряда ($0,03 \text{ см}^2$); E – напряженность поля в положительном столбе разряда (1000 В/см) [13]; μ – подвижность электронов; e – заряд электрона.

Для расчета значений подвижности электронов использовались данные [14] по скоростям дрейфа электронов в воздухе и водяном паре в зависимости от приведенного значения напряженности E/N .

Концентрация частиц в зоне разряда рассчитывалась по формуле

$$N = \frac{P \cdot V \cdot N_A}{R \cdot T},$$

где P – давление (1 атм.); T – температура в зоне разряда (1000К); V – объем положительного столба разряда ($V = l \cdot S = 0,8 \cdot 0,03 = 0,024 \text{ см}^3$); R – газовая постоянная; N_A – постоянная Авогадро.

Концентрации частиц в зоне разряда $N = 7,34 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, в наших условиях приведенное значение напряженности составило 13,6 Тд. Для воздуха значение подвижности электронов μ равняется $2450 \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$, для водяного пара – $301 \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$ соответственно [14]. Следовательно, концентрация электронов в зоне горения разряда для воздуха составляет $2,12 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, для водяного пара $n(e) = 1,73 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Появление атома металла в газовой фазе учитывалось полной скоростью переноса раствора [14]. Было предположено, что скорость катионов и анионов пропорциональна полному потоку из раствора с учетом мольной доли растворенного вещества. В процессе распыления раствора происходит гетерогенная диссоциация с образованием Na^+ и Cl^- , и в газовой фазе растворенное вещество появляется именно в виде ионов. Общий поток частиц из раствора $N = 3,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. С учетом объема положительного столба разряда эта величина будет равной $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, для Na^+ и Cl^- – $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}/\text{с}$ (для раствора с 0,1 мольной доли растворенной соли).

Результаты расчетов представлялись графически в виде кривых изменения концентрации частицы во времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было получено решение системы уравнений для двух случаев: атмосфера воздуха со значениями концентрации электронов $n_e = 2,12 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и водяного пара – $1,73 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Это численное значение концентрации электронов согласуется

Таблица 1

№ п/п	Реакция	$k, \text{см}^3 \text{с}^{-1}$	№ п/п	Реакция	$k, \text{см}^3 \text{с}^{-1}$
1 ^[8]	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$3,649 \cdot 10^{-24}$	70 ^[8]	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$9,827 \cdot 10^{-14}$
2 ^[8]	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$6,555 \cdot 10^{-21}$	71 ^[8]	$\text{HNO} + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$1,48 \cdot 10^{-15}$
3 ^[8]	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$4,037 \cdot 10^{-18}$	72 ^[8]	$\text{HNO} + \text{HNO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO} + \text{H}_2$	$3,67 \cdot 10^{-13}$
4 ^[8]	$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$5,18 \cdot 10^{-21}$	73 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{HNO} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$8,221 \cdot 10^{-13}$
5 ^[8]	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$9,369 \cdot 10^{-12}$	74 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$1,022 \cdot 10^{-10}$
6 ^[8]	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2,406 \cdot 10^{-18}$	75 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HNO}$	$2,027 \cdot 10^{-13}$
7 ^[8]	$\text{H} + \text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{N}_2$	$1,001 \cdot 10^{-32}$	76 ^[8]	$\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}$	$1,737 \cdot 10^{-10}$
8 ^[8]	$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{NO}$	$9,369 \cdot 10^{-12}$	77 ^[8]	$\text{OH} + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$5,627 \cdot 10^{-11}$
9 ^[8]	$\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$	$2,406 \cdot 10^{-18}$	78 ^[8]	$\text{OH} + \text{HNO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}_2$	$5,081 \cdot 10^{-11}$
10 ^[8]	$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1,001 \cdot 10^{-32}$	79 ^[8]	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$8,214 \cdot 10^{-12}$
11 ^[8]	$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$9,754 \cdot 10^{-27}$	80 ^[8]	$\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{N}$	$1,164 \cdot 10^{-10}$
12 ^[8]	$\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1,847 \cdot 10^{-17}$	81 ^[8]	$\text{H} + \text{HNO} \rightarrow \text{NH} + \text{NO}$	$5,499 \cdot 10^{-13}$
13 ^[8]	$\text{H} + \text{OH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$4,105 \cdot 10^{-19}$	82 ^[8]	$\text{N} + \text{HNO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$3,788 \cdot 10^{-12}$
14 ^[8]	$\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,207 \cdot 10^{-20}$	83 ^[8]	$\text{N} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}$	$7,767 \cdot 10^{-12}$
15 ^[8]	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	$1,155 \cdot 10^{-39}$	84 ^[8]	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$5,892 \cdot 10^{-12}$
16 ^[8]	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1,29 \cdot 10^{-31}$	85 ^[8]	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	$4,47 \cdot 10^{-12}$
17 ^[8]	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2,757 \cdot 10^{-31}$	86 ^[8]	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$1,123 \cdot 10^{-12}$
18 ^[8]	$\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + h\nu$	$2,82 \cdot 10^{-21}$	87 ^[8]	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}$	$8,501 \cdot 10^{-11}$
19 ^[8]	$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + h\nu$	$3,55 \cdot 10^{-21}$	88 ^[8]	$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	$2,043 \cdot 10^{-11}$
20 ^[8]	$\text{O} + \text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	$2,092 \cdot 10^{-37}$	89 ^[8]	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$5,303 \cdot 10^{-11}$
21 ^[8]	$\text{O} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,382 \cdot 10^{-31}$	90 ^[8]	$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{N}_2$	$1,116 \cdot 10^{-33}$
22 ^[8]	$\text{O} + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$4,275 \cdot 10^{-32}$	91 ^[8]	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{ONO}_2$	$1,66 \cdot 10^{-7}$
23 ^[8]	$\text{O} + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$6,035 \cdot 10^{-32}$	92 ^[8]	$\text{O} + \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2$	$6,897 \cdot 10^{-33}$
24 ^[8]	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$9,296 \cdot 10^{-14}$	93 ^[8]	$\text{O} + \text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	$5,135 \cdot 10^{-32}$
25 ^[8]	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$	$2,28 \cdot 10^{-35}$	94 ^[8]	$\text{O} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1,549 \cdot 10^{-33}$
26 ^[8]	$\text{O} + \text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$4,684 \cdot 10^{-35}$	95 ^[8]	$\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$1,661 \cdot 10^{-13}$
27 ^[8]	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,662 \cdot 10^{-35}$	96 ^[8]	$\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	$1,683 \cdot 10^{-14}$
28 ^[8]	$\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$2,594 \cdot 10^{-10}$	97 ^[8]	$\text{H} + \text{H} + \text{Na} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Na}$	$3,986 \cdot 10^{-31}$
29 ^[8]	$\text{N} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$7,57 \cdot 10^{-10}$	98 ^[8]	$\text{H} + \text{OH} + \text{Na} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}$	$6,033 \cdot 10^{-32}$
30 ^[8]	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1,001 \cdot 10^{-11}$	99 ^[8]	$\text{Cl} + \text{HNO} \rightarrow \text{HCl} + \text{NO}$	$3,357 \cdot 10^{-9}$
31 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$1,639 \cdot 10^{-16}$	100 ^[8]	$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$	$2,19 \cdot 10^{-32}$
32 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{HNO} + \text{NO}$	$2,298 \cdot 10^{-17}$	101 ^[8]	$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	$2,776 \cdot 10^{-16}$
33 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,072 \cdot 10^{-10}$	102 ^[8]	$\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}$	$1,055 \cdot 10^{-14}$
34 ^[8]	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	$4,104 \cdot 10^{-15}$	103 ^[8]	$\text{Cl} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO} + \text{N}_2$	$1,72 \cdot 10^{-11}$
35 ^[8]	$\text{NO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,666 \cdot 10^{-17}$	104 ^[8]	$\text{Na} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NaO} + \text{N}_2$	$6,703 \cdot 10^{-11}$
36 ^[8]	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$	$1,09 \cdot 10^{-15}$	105 ^[8]	$\text{Na} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NaO} + \text{NO}$	$1,661 \cdot 10^{-13}$
37 ^[8]	$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_3$	$2,547 \cdot 10^{-14}$	106 ^[8]	$\text{Na} + \text{NO} \rightarrow \text{NaNO}$	$1,661 \cdot 10^{-07}$
38 ^[8]	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1,231 \cdot 10^{-12}$	107 ^[8]	$\text{Na} + \text{NO} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NaNO} + \text{N}_2$	$5,502 \cdot 10^{-36}$
39 ^[8]	$\text{NO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,666 \cdot 10^{-17}$	108 ^[8]	$\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NaO}_2$	$2,756 \cdot 10^{-6}$
40 ^[8]	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1,231 \cdot 10^{-12}$	109 ^[8]	$\text{Na} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NaO}_2 + \text{N}_2$	$1,123 \cdot 10^{-30}$
41 ^[8]	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$5,668 \cdot 10^{-12}$	110 ^[8]	$\text{Cl}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{ClO}_2$	$5,99 \cdot 10^{-14}$
42 ^[8]	$\text{O}_3 + \text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$	$6,525 \cdot 10^{-14}$	111 ^[8]	$\text{Cl}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NCl} + \text{Cl}$	$6,029 \cdot 10^{-11}$
43 ^[8]	$\text{N}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{N}_2$	$1,461 \cdot 10^{-12}$	112 ^[8]	$\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{Cl}$	$3,313 \cdot 10^{-11}$

44 ^[8]	$O_2 + O_3 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$1,287 \cdot 10^{-12}$	113 ^[8]	$Na + HCl \rightarrow NaCl + H$	$1,001 \cdot 10^{-11}$
45 ^[8]	$O_3 + O_3 \rightarrow O_2 + O + O_3$	$1,028 \cdot 10^{-11}$	114 ^[8]	$Na + H_2O \rightarrow \text{продукт}$	$1,924 \cdot 10^{-11}$
46 ^[8]	$H_2O_2 + H_2 \rightarrow OH + OH + H_2$	$1,116 \cdot 10^{-12}$	115 ^[8]	$Na + O + O \rightarrow O_2 + Na$	$1,001 \cdot 10^{-29}$
47 ^[8]	$H_2O_2 + N_2 \rightarrow OH + OH + N_2$	$3,144 \cdot 10^{-13}$	116 ^[9]	$Na + H_2O^+ \rightarrow Na^+ + H_2O$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
48 ^[8]	$H_2O_2 + H_2O_2 \rightarrow OH + OH + H_2O_2$	$2,811 \cdot 10^{-12}$	117 ^[10]	$H_2O + e \rightarrow H^- + OH$	$5 \cdot 10^{-11}$
49 ^[8]	$O_2^* + H \rightarrow OH + O$	$1,001 \cdot 10^{-09}$	118 ^[10]	$H_2O + e \rightarrow OH^- + H$	$1,3 \cdot 10^{-11}$
50 ^[8]	$O_2^* + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$	$2,456 \cdot 10^{-15}$	119 ^[10]	$O_2 + O_2 + e \rightarrow O_2^- + O_2$	$1,4 \cdot 10^{-29}$
51 ^[8]	$O_2^* + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$	$7,003 \cdot 10^{-13}$	120 ^[10]	$O_2 + H_2O + e \rightarrow O_2^- + H_2O$	$1,4 \cdot 10^{-29}$
52 ^[9]	$H_2O^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + H_2O$	$2,19 \cdot 10^{-32}$	121 ^[10]	$H^- + OH \rightarrow H_2O + e$	$1 \cdot 10^{-9}$
53 ^[9]	$N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	122 ^[10]	$H^- + H \rightarrow H_2 + e$	$1,3 \cdot 10^{-9}$
54 ^[9]	$H_2O^+ + H_2 \rightarrow H_3O^+ + H$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	123 ^[10]	$H^- + O_2 \rightarrow HO_2 + e$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
55 ^[9]	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$	$4,93 \cdot 10^{-10}$	124 ^[10]	$O^- + H_2O \rightarrow OH^- + OH$	$1,3 \cdot 10^{-9}$
56 ^[9]	$H_3O^+ + 2H_2O \rightarrow H_5O_2^+ + O_2$	$1,7 \cdot 10^{-33}$	125 ^[10]	$O^- + NO_2 \rightarrow NO_2 + O + e$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
57 ^[9]	$H_5O_2^+ + 2H_2O \rightarrow H_7O_3^+ + O_2$	$1 \cdot 10^{-33}$	126 ^[10]	$O^- + H_2 \rightarrow OH^- + H$	$3 \cdot 10^{-11}$
58 ^[9]	$O_2^+ + H_2O + O_2 \rightarrow H_2O_3^+ + O_2$	$2,9 \cdot 10^{-28}$	127 ^[10]	$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$2 \cdot 10^{-10}$
59 ^[9]	$O_2^+ + H_2O + N_2 \rightarrow H_2O_3^+ + N_2$	$2,8 \cdot 10^{-28}$	128 ^[10]	$O^- + NO \rightarrow NO_2 + e$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
60 ^[8]	$NO + N_2O \rightarrow NO_2 + N_2$	$1,555 \cdot 10^{-16}$	129 ^[10]	$OH^- + O \rightarrow HO_2 + e$	$1,8 \cdot 10^{-9}$
61 ^[8]	$NO + HNO \rightarrow N_2O + OH$	$4,227 \cdot 10^{-16}$	130 ^[10]	$OH^- + H \rightarrow H_2O + e$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
62 ^[8]	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_3$	$5,436 \cdot 10^{-16}$	131 ^[10]	$H^- + Cl \rightarrow HCl + e$	$1 \cdot 10^{-9}$
63 ^[8]	$NO + O_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO_2$	$7,746 \cdot 10^{-41}$	132 ^[11]	$O_2 + e \rightarrow O^- + O$	$8 \cdot 10^{-14}$
64 ^[8]	$NO + O_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$	$2,241 \cdot 10^{-34}$	133 ^[11]	$H_2 + e \rightarrow H^- + H$	$5,1 \cdot 10^{-14}$
65 ^[8]	$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$	$1,09 \cdot 10^{-15}$	134 ^[11]	$N_2 + e \rightarrow N^- + N$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
66 ^[8]	$NO_2 + NO_2 \rightarrow 2NO + O_3$	$2,547 \cdot 10^{-14}$	135 ^[11]	$NO + e \rightarrow O^- + N$	$1,3 \cdot 10^{-9}$
67 ^[8]	$NO_3 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$	$1,254 \cdot 10^{-13}$	136 ^[12]	$H_2O + e \rightarrow H_2O^+ + e + e$	$1,50 \cdot 10^{-9}$
68 ^[8]	$NO_3 + NO_3 \rightarrow 2NO_2 + O_2$	$4,408 \cdot 10^{-13}$	137 ^[9]	$Cl^- + H \rightarrow HCl + e$	$1 \cdot 10^{-9}$
69 ^[8]	$NO_3 + N_2 \rightarrow NO_2 + O + N_2$	$2,412 \cdot 10^{-12}$	138 ^[12]	$Na^+ + e + e \rightarrow Na + e$	$1 \cdot 10^{-10}$

с экспериментально полученными данными [15] ($n_e \approx 2,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

На рис. 1 представлены результаты расчетов для основных частиц. Как можно было предполагать, основными нейтральными частицами являются азот и кислород как для воздуха, так и для водяного пара. Однако если в первом случае стационарные концентрации N_2 и O_2 немного отличны ($1,3 \cdot 10^{17}$ и $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно), то во втором они одинаковы. Расчеты показали высокую концентрацию озона в газовой фазе $5 \cdot 10^{13}$ и $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для воздуха и водяного пара соответственно.

Как видно, для обоих случаев кривые имеют качественно аналогичный вид. Для молекул азота и кислорода кривые с минимумом, выходящие на стационарное значение через 0,025–0,03 с, по видимому, связаны с установлением стационарного режима горения разряда. Сложный характер

зависимостей подтверждает и сложный механизм протекания реакций в зоне плазмы, а минимум на кривых и дальнейшее увеличение концентраций для исходных частиц можно объяснить образованием кислорода и азота из активных частиц – продуктов реакций на первых стадиях процесса.

Для всех частиц время выхода на стационарное значение составляет порядка 0,03 с. Следует отметить достаточно высокую концентрацию озона в газовой фазе: значение концентрации составляет $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2). Этот результат становится понятным с учетом высокой концентрации атомарного кислорода в зоне плазмы ($5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

Наши расчеты показали относительно высокое содержание HO_2 и OH частиц в газовой фазе (10^8 см^{-3}), в то время как концентрация пероксида водорода составила всего 10^3 – 10^4 см^{-3} . Было

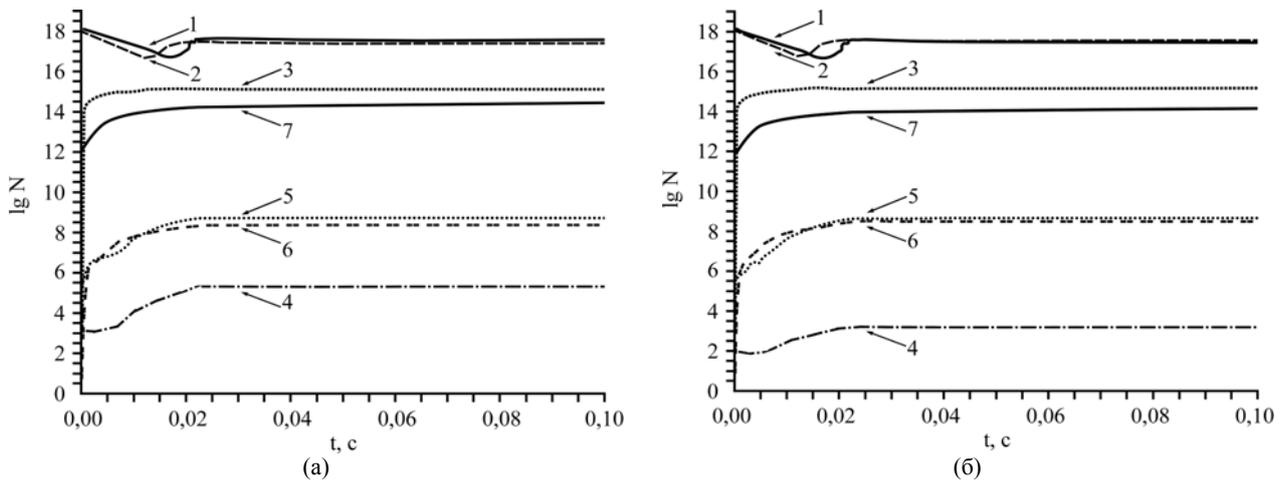


Рис. 1. Кинетические расчетные кривые основных частиц: N_2 (1), O_2 (2), H_2O (3), H_2O_2 (4), HO_2 (5), OH (6), O_3 (7) для воздуха (а) и водяного пара (б).

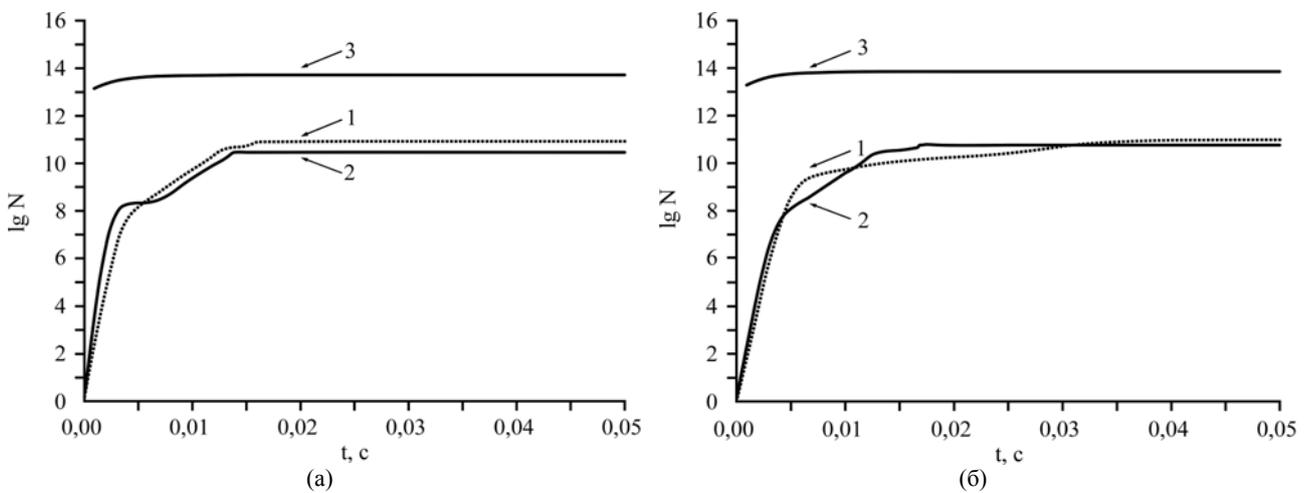


Рис. 2. Расчетные концентрации для атомов Na (1), Na^* (2), Na^+ (3) для воздуха (а) и водяного пара (б).

отмечено, что при расчетах для воздуха значения концентраций выше, чем для водяного пара. Присутствие таких частиц в больших концентрациях объясняет высокую окислительную активность плазмы тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом.

Расчеты также показали, что концентрация возбужденных атомов натрия в газовой фазе составляет около 10^{10} см^{-3} , что вполне достаточно для появления в спектре резонансной линии атома натрия [16].

Из представленных данных ясно видно, что концентрация частиц выходит на стационарное значение уже через 0,03 с. Используя данные по линейной скорости потока из раствора [13], можно оценить размеры области со стационарной концентрацией компонентов. Так, если брать значение линейной скорости около 200 см/с, то получим $l = v \cdot t = 200 \cdot 0,03 = 6$ см. В наших экспериментах максимальная длина разрядного промежутка составляет 1 см. Следовательно, расчетный состав газовой фазы неравновесный.

После расчета для контроля электронейтральности были рассчитаны суммы положительных и

отрицательных частиц при трех значениях времени (0,005, 0,015 и 0,09 с) для водяного пара и воздуха соответственно. Как видно из данных табл. 2, условие электронейтральности плазмы соблюдается для расчетов и в воздухе, и в водяном паре.

Расчеты показали, что основным положительным ионом является H_2O^+ . Ранее [17] термодинамическими методами расчета было установлено, что основным положительным ионом является гидратированный ион водорода $H^+ \cdot (H_2O)_2$. Однако, исходя из предложенной системы уравнений, данный ион образуется лишь в одной реакции, чем и объясняется незначительное его присутствие в плазме (по нашим расчетам).

При сравнении полученных значений концентраций некоторых частиц с экспериментальными данными (из литературы) можно сделать вывод, что наш способ расчета состава газовой фазы в достаточной степени согласуется с реальными процессами, протекающими в зоне плазмы. Однако в дальнейшем перед нами стоит задача более корректного учета концентрации нейтральной компоненты плазмы, включая растворенное вещество.

Таблица 2. Баланс положительных и отрицательных частиц в зоне плазмы (представлены концентрации основных частиц в см⁻³)

	Воздух			Водяной пар		
	Время, с			Время, с		
	0,005	0,015	0,09	0,005	0,015	0,09
H ₂ O ⁺	1,06·10 ¹⁴	9,51·10 ¹⁴	1,72·10 ¹⁵	2,66·10 ¹⁴	9,67·10 ¹⁴	1,44·10 ¹⁵
H ₃ O ⁺	2,63·10 ¹¹	4,52·10 ¹²	1,72·10 ¹³	2,92·10 ¹¹	3,97·10 ¹²	1,88·10 ¹³
H ₅ O ₂ ⁺	0,53·10 ²	0,52·10 ²	0,51·10 ²	0,55·10 ²	0,51·10 ²	0,50·10 ²
H ₇ O ₃ ⁺	1,31·10 ²	1,26·10 ²	1,25·10 ²	1,38·10 ²	1,27·10 ²	1,25·10 ²
N ₂ ⁺	1,72·10 ¹¹	6,81·10 ¹¹	6,82·10 ¹¹	1,53·10 ¹¹	5,29·10 ¹¹	6,34·10 ¹¹
O ₂ ⁺	1,01·10 ¹²	1,02·10 ¹²	1,02·10 ¹²	1,91·10 ¹²	1,1·10 ¹²	6,34·10 ¹¹
Na ⁺	1,21·10 ¹³	3,51·10 ¹³	3,51·10 ¹³	6,03·10 ¹³	5,75·10 ¹³	3,57·10 ¹³
H ⁻	2,57·10 ³	1,48·10 ⁴	1,38·10 ⁴	1,14·10 ⁴	1,32·10 ⁴	1,32·10 ⁴
OH ⁻	1,05·10 ⁶	7,01·10 ⁶	1,05·10 ⁷	1,15·10 ⁵	7,27·10 ⁶	7,76·10 ⁶
O ₂ ⁻	1,62·10 ⁵	2,08·10 ⁵	2,16·10 ⁵	1,79·10 ⁵	2,36·10 ⁵	2,21·10 ⁵
O ⁻	8,02·10 ¹¹	4,05·10 ¹²	6,12·10 ¹²	5,25·10 ¹¹	9,33·10 ¹²	8,91·10 ¹²
N ₂ ⁻	9,61·10 ¹²	1,01·10 ¹³	1,32·10 ¹³	2,29·10 ¹⁴	5,89·10 ¹⁴	7,57·10 ¹⁴
e	2,12·10 ¹²	2,12·10 ¹²	2,12·10 ¹²	1,73·10 ¹³	1,73·10 ¹³	1,73·10 ¹³
Cl ⁻	8,72·10 ¹³	3,27·10 ¹⁴	4,13·10 ¹⁴	8,87·10 ¹³	4,09·10 ¹⁴	7,12·10 ¹⁴
Сумма	1,19·10 ¹⁴	5,13·10 ¹⁴	7,29·10 ¹⁴	3,29·10 ¹⁴	1,03·10 ¹⁵	1,50·10 ¹⁵
+ - -	1,2·10 ¹⁴	5,13·10 ¹⁴	7,29·10 ¹⁴	3,36·10 ¹⁴	1,02·10 ¹⁵	1,49·10 ¹⁵

ВЫВОДЫ

Представленные результаты численного анализа состава газовой фазы вблизи жидкого электролитного катода показали, что основные химические процессы происходят в первые 30 мс после зажигания разряда. Используемый метод учитывает поток растворенного вещества из раствора под действием ионной бомбардировки. Основным положительным ионом является H₂O⁺. Высокая окислительная способность газового разряда объясняется достаточно высокой концентрацией таких окислительных частиц, как OH, NO₂, H₂O₂, а также O и O₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Процессы переноса нейтральных и заряженных частиц из раствора в зону плазмы. *Электронная обработка материалов*. 2003, **39**(1) 44–46.
2. Хлюстова А.В., Сироткин Н.А., Максимов А.И. Коэффициенты переноса катионов и анионов при неравновесном испарении растворов солей щелочноземельных металлов под действием тлеющего разряда. *Химия высоких энергий*. 2010, **44**(1), 75–77.
3. Khlyustova A.V., Maksimov A.I., Sirotkin N.A. The Nonequilibrium Mass Transfer of Nonvolatile Solution Components under the Action of a Glow Discharge. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(2), 158–161.
4. Maximov A.V., Khlyustova A.V. Optical Emission from Plasma Discharge in Electrochemical Systems Applied for Modification of Material Surfaces. *Surf Coat Technol*. 2007, **201**, 8782–8788.
5. Titov V.A., Rybkin V.V., Maximov A.I. and H.-S. Choi. Characteristics of Atmospheric Pressure Air

Glow Discharge with Aqueous Electrolyte Cathode. *Plasma Chem Plasma P*. 2005, **25**(5), 503–518.

6. Andre P., Aubreton J., Barinov Yu., Elchinger M.F., Fauchais P., Faure G., Kaplan V., Lefort A., Rat V. and Shkol'nik S. Theoretical Study of Column of Discharge with Liquid Non-metallic (Tap-water) Electrodes in Air at Atmospheric Pressure. *J Phys D: Appl Phys*. 2002, **35**, 1846–1854.
7. Баринов Ю.А., Каплан В.Б., Рождественский В.В., Школьник С.М. Определение концентрации электронов в разряде с жидкими неметаллическими электродами в воздухе при атмосферном давлении по поглощению зондирующего СВЧ излучения. *Письма в ЖТФ*. 1998, **24**(23), 52–57.
8. Кондратьев В.Н. *Константы скорости газозависимых реакций*. Справочник. М.: Наука, 1970. 352 с.
9. Вирин Л.И., Джагацян Р.В., Карачевцев Г.В., Потапов В.К. *Ионно-молекулярные реакции в газах*. М.: Наука, 1979. 548 с.
10. Дубровин В.Ю., Максимов А.И. Влияние диссоциации на свойства плазмы паров воды. *Химия высоких энергий*. 1980, **14**(1), 54–59.
11. Максимов А.И., Соколова Ю.А. *Расчёты скоростей процессов в неравновесных системах. Процессы электронного возбуждения, ионизации и диссоциации*. Иваново, ИХТИ, 1979. 76 с.
12. Mezei P., Cserfalvi T. Electrolyte cathode atmospheric glow discharges for direct solution analysis. *Appl. Spec. Rev*. 2007, **42**(6) 573-604.
13. Хлюстова А.В., Максимов А.И., Сафиуллина Е.М. Резонансное излучение катодного слоя тлеющего разряда с электролитными катодами. *ЭОМ*. 2004, **40**(4) 79–82.
14. Хаксли Д., Кромптон Р. *Диффузия и дрейф электронов в газах*. М.: Мир, 1977. 672 с.
15. Andre P., Barinov Yu., Faure G., Kaplan V., Lefort A., Shkol'nik S. and Vacher D. Experimental

Study of Discharge with Liquid Non-metallic (Tap-water) Electrodes in Air at Atmospheric Pressure. *J Phys D: Appl Phys.* 2001, **34**, 3456–3465.

16. Cserfalvi T., Mezei P. Investigations on the Element Dependency of Sputtering Process in the Electrolyte Cathode Atmospheric Discharge. *J Anal At Spectrom.* 2005, **20**, 939–944.
17. Максимов А.И., Хлюстова А.В. Свойства катодной области низковольтных разрядов атмосферного давления с электролитными электродами. *Химия высоких энергий.* 2009, **43**(6), 562–565.

Поступила 13.07.12
После доработки 30.04.13

Summary

Results of the numerical analysis of gas phase composition in a system of a glow discharge with an electrolyte cathode are presented. The transfer of the dissolved substance from solution into gas phase has been taken into account. The obtained results show that the main positive ion is H_2O^+ and the concentration of the exited Na atoms in the plasma zone is enough for the resonance spectral line of an atom to appear.

Keywords: glow discharge, numerical simulation, gas phase composition.