

Трансформация компонентов воздушной атмосферы в зоне искрового разряда при анодной поляризации нависающего над раствором металлического электрода

© А.М. Орлов, И.О. Явтушенко, Д.С. Боднарский

Ульяновский государственный университет,
432000 Ульяновск, Россия
e-mail: am-orlov@mail.ru, yavigor@mail.ru

(Поступило в Редакцию 26 марта 2012 г.)

Исследовано изменение давления газовой фазы, активизированной искровыми разрядами между водным раствором электролита (жидкий катод) и нависающим металлическим электродом (анод). Построена математическая модель кинетики протекающих реакций и рассчитаны изменения парциальных давлений всех исходных и наработанных компонентов газовой атмосферы. Наряду с фарадеевским подтвержден и нефарадеевский механизм наработки газовых компонентов из H_2O . Зафиксировано быстрое образование на торце анодно-поляризуемого электрода массивной свисающей капли, ответственной за дополнительную поставку одновременно нарабатываемых молекул H_2 и O_2 .

Низкотемпературная плазма, к которой относится искровой разряд, нашла широкое применение в науке и технике. Ее специфические свойства активно используются не только в радиоэлектронных приборах, плазмотронах, МГД-генераторах, газовых лазерах и многих других устройствах [1–3], но и в промышленных технологиях. К их числу прежде всего относятся различные методы плазменной обработки [4–6] (травление, полировка, резание, наплавка, сфероидизация порошков, нанесение покрытий и т.д.) и активизация химических процессов, многие из которых реализуются только в плазменном разряде [7,8].

Несмотря на это, некоторые физические процессы, сопутствующие разрядам над жидкой поверхностью, до сих пор не рассмотрены либо нуждаются в дальнейшей проработке. В их числе специфика плазменного разряда над жидкими электролитами и кинетические особенности переработки исходных продуктов газовой фазы.

В настоящей работе авторы пытаются заполнить этот пробел, представив к рассмотрению результаты исследований плазмохимических процессов, реализованных в условиях искрового пробоя воздушного зазора между вольфрамовым электродом (анодом) и водным раствором серноокислого никеля (жидкий катод). Состав используемого электролита: 175 г/л химически чистого (хч) $7H_2O \cdot NiSO_4$ и 67.7 г/л хч $NaCl$. Принципиальная схема используемой в опытах установки представлена на рис. 1.

U-образная кварцевая труба с внутренним диаметром 13.6 и высотой 142 мм герметизировалась резиновыми пробками с вольфрамовым (W) и никелевым (Ni) электродами диаметром 2 и 2.5 мм соответственно. Внутренний объем незаполненной раствором системы $v_0^* = 40.276 \text{ cm}^3$ предварительно оценивался по весу дистиллированной воды, заполняющей всю систему. Стартовый объем заполненной воздухом рабочей системы $v_0 = 18.071 \text{ cm}^3$ зависел от объема электролита, добав-

ляемого перед опытом, который для анализируемой серии опытов был неизменным (23.07356 cm^3). Частичное заполнение кварцевой емкости электролитом осуществлялось таким образом, чтобы исключалось присутствие под резиновой пробкой 8 газовых пузырьков в плече ячейки с никелевым электродом.

Токоподводящие электроды 4 и 8 подключались к конденсаторной батарее (накопительной емкости $C = 7.5 \cdot 10^{-3} \mu F$) с предельным рабочим напряжением $U = 20 \text{ kV}$. Воздушный зазор между нависающим W анодом и поверхностью электролита всегда был равен $\sim 1 \text{ mm}$. Ячейка через боковой штуцер подключалась к водяному манометру 2. Частота искровых разрядов f фиксировалась радиотехническими средствами с выводом информации на осциллограф С1-83. В процессе

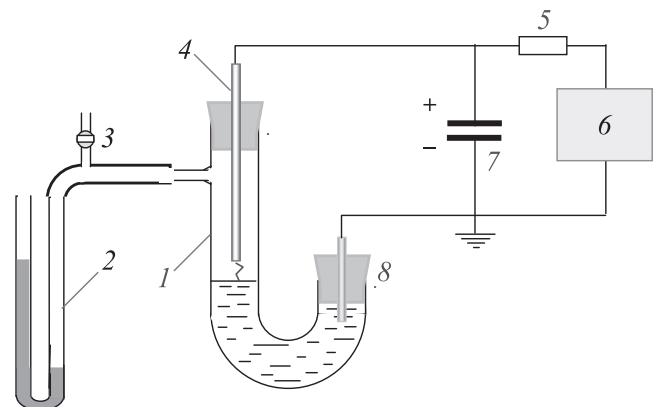


Рис. 1. Принципиальная схема установки манометрического измерения давления при плазменном разряде. 1 — U-образная кварцевая труба (ячейка), 2 — водяной манометр, 3 — кран, 4 — вольфрамовый электрод (анод), 5 — резистор $R = 9.7 \text{ M}\Omega$, 6 — регулируемый блок питания, 7 — конденсаторная батарея емкостью $0.0075 \mu F$, 8 — никелевый электрод (катод) в резиновой пробке.

длительного опыта (10 h) синхронно регистрировались четыре параметра: текущее время t , частота искрового разряда f , относительное давление в ячейке ΔP и приближенное значение напряжения пробоя U_b воздушного зазора металлический электрод–электролит. Это напряжение всегда было меньше напряжения U , подаваемого на накопительную емкость с блока питания.

Основные результаты исследований с анодно-поляризуемым вольфрамовым электродом представлены на рис. 2, *a*. Сравнивая одну из этих зависимостей с ранее полученными значениями катодной поляризации этого же электрода [9] (см. вставку на рис. 2, *b*), нетрудно видеть как полную идентичность начального хода кривых (до первого минимума), так и различия, связанные, помимо численных значений, с наличием дополнительного локального максимума на завершающем этапе воздействия положительно заряженной плазмы.

Независимо от полярности W-электрода, первый локальный максимум определяется конкуренцией меняющегося теплового баланса системы, вызванного искровыми разрядами в первые минуты поляризации, и плазмохимическими процессами в замкнутом объеме ячейки [9,10]. Что касается причины появления локального минимума на кривой с катодной поляризацией вольфрамового электрода, то он, как было показано в [9], связан с практически полным выжиганием атмосферного кислорода в контролируемом объеме. Однако отчетливое проявление такого же локального минимума на всех зависимостях с анодно поляризуемым W-электродом не должно быть связано с полным удалением из системы молекулярного кислорода, который непрерывно поступает из зоны реакции при замыкании плазменного шнура на катодно поляризуемую водную поверхность. Причины появления этого провала на кривых 1–3 (рис. 2, *a*) будут ясны из результатов расчета парциальных давлений исходных и наработанных компонентов газовой фазы в процессе длительного плазменного возбуждения, что будет сделано ниже. Здесь же отметим две другие особенности, не фиксируемые нами в опытах с катодной поляризацией W-электрода.

Первая особенность связана с более высоким стартовым напряжением возбуждения искры, которая появляется в каждом разрядном цикле лишь на завершающей стадии формирования коронного, а затем и тлеющего разряда [11,12]. Вторая — с быстрым образованием массивной капли на торце W-электрода и постоянным присутствием конденсата на стенках кварцевой ячейки. Формирование первой капли на торце электрода завершается на старте опыта после 15–30 s плазменного воздействия. Ее присутствие снижает пробивное напряжение из-за уменьшенного воздушного зазора. Капля постоянно растет и пульсирует в такт разрядным импульсам, заполняется за счет анодного растворения W в H₂O мелкодисперсными взвешенными частицами трехоксида вольфрама (~ 620 nm), образуя водную суспензию, и отрывается, способствуя в итоге

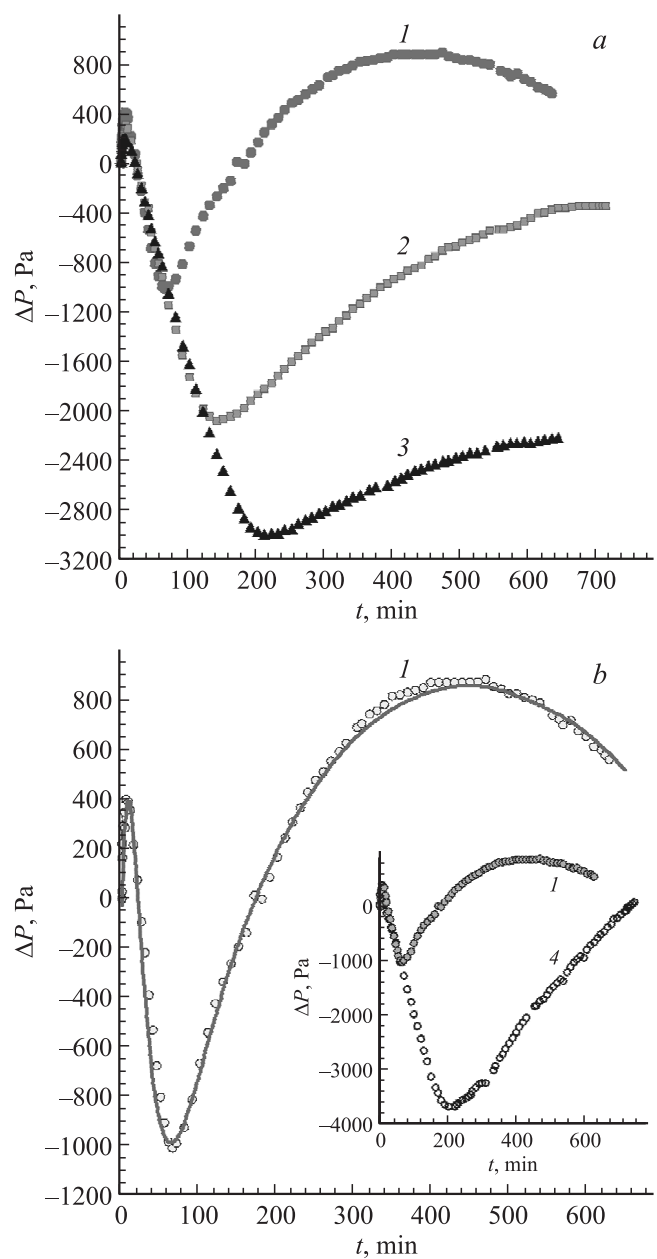


Рис. 2. Изменение давления в закрытой емкости с W-анодом при искровых разрядах над катодно-поляризуемым никелевым электролитом (*a*); *b* — иллюстрация корреляции экспериментальных (точки) и расчетных (линия) данных для одной из зависимостей рис. 2, *a*; вставка отражает характер изменения $\Delta P(t)$ при катодной (1) и анодной (4) [10] поляризации жидкого электрода; 1 и 4 — $U = 9.23$ kV, $U_{bcp} = 3.04$ и 3.54 kV, $f_{cp} = 12.3$ и 10.2 Hz; 2 — $U = 7.3$ kV, $U_{bcp} = 2.77$ kV, $f_{cp} = 10.1$ Hz; 3 — $U_c = 6.3$ kV, $U_{bcp} = 2.64$ kV, $f_{cp} = 9.5$ Hz.

формированию в электролите мутного поверхностного слоя толщиной 1–1.5 см. Так что при анодной поляризации W-электрода шнур искрового разряда всегда замыкается на электролите и висящей капле с отчетливо фиксируемым последующим скольжением разряда по ее поверхности.

Достигнув определенной резонансной массы колебания, капля отрывается, тут же замещаясь новой. Временной интервал накопления отрывающейся массы для $U = 6.3-9.23$ kV варьирует в пределах 10–5 s соответственно. Каждый отрыв капли (например, при $U = 9.23$ kV) сопровождается мгновенным всплеском частоты искрового разряда f (в 2–2.3 раза), последующий спад которой жестко синхронизирован с темпом наращивания массы, ограничиваемой лишь очередным срывом капли.

С увеличением U на блоке конденсаторов увеличивается частота искровых разрядов. При достижении критического значения U резонансные частоты нарастающей колеблющейся массы перестают согласовываться с частотами искровых разрядов, если $f > 25-30$ Hz. Капля в этом случае остается практически неподвижной и при отрыве от электрода ее масса оказывается больше массы резонансно колеблющейся, срывающейся с электрода, жидкости. Естественно, постоянно присутствующая капля переменной массы значительно уменьшает первично установленный зазор с жидкой поверхностью. В результате при анодной поляризации нависающего электрода всегда фиксируется огромная разница между подпитываемым конденсатор напряжением U (например, 9.23 kV), стартовым пробивным (4.36 kV) и текущим разрядным напряжением U_b (0.8–3 kV).

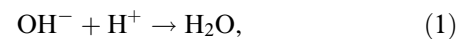
Наличие этих отличительных особенностей, при общей тенденции изменения $\Delta P(t)$, не обеспечивает логически ожидаемого хода кривых $I-3$ (рис. 2, а) в межэкстремальных областях изменения давления, расположенных правее локальных минимумов. Тем не менее фиксируемый только здесь второй локальный максимум закономерно смещается с ростом U в область меньших t .

Характерно, что катодная поляризация W-электрода [9] практически полностью исключает эти проблемы: лишь при напряжениях $U > 12$ kV из-за заметного разогрева электролита на внутренних стенках кварцевого сосуда и на W-электроде фиксируется конденсат H_2O .

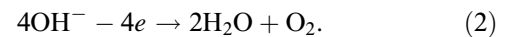
С другой стороны, использование электродов больших поперечных сечений (> 4 mm) способствует при любой полярности формированию на поверхности жидкости конуса Тейлора [13,14], с вершины которого под действием электростатических сил срываются и переносятся на торец нависающего электрода капельки микронных размеров [12,15,16]. Правда, при анодной поляризации жидкого электрода (W-катод) в области больших воздействующих U визуальная фиксация накопленной на электроде массы жидкости радиусом 0.2–0.4 mm становится заметной лишь после десятков минут поляризации, а не нескольких секунд с анодно-поляризуемым W-электродом. Несмотря на это, даже столь малая накопленная масса отчетливо фиксируется по сбою частоты колебаний конуса Тейлора. Однако небольшой радиус используемого нами вольфрамового анода и значительно меньшие за счет провисающей капли пробойные напряжения U_b исключают доминирующее влияние рассматриваемого варианта переноса жидкой массы.

Тогда механизм чрезвычайно быстрого накопления жидкости на торце анодно-поляризованного W, как и конденсата на внутренней поверхности ячейки, должен быть иным, не контролируемым потоком микрокапелек, эмитируемых с вершин катодного конуса Тейлора.

Мы полагаем, что повышенная влажность в ячейке и конденсат являются результатом электростатического извлечения положительно заряженной плазмой из поверхностных слоев электролита отрицательных гидроксильных ионов OH^- (гидратированных электронов [17]), которые частично нейтрализуются в ней, насыщая атмосферу молекулами воды



и частично разряжаются на поверхности W-электрода или висающей капли, образуя конденсат:



Так что естественными продуктами такого процесса являются молекулярный кислород и конденсат H_2O . Но основным источником O_2 должна быть поверхность электролита, испытывающая воздействие положительно заряженной плазмы.

Действительно, металлический электрод при анодной поляризации (даже не покрытый пленкой H_2O) не может служить источником электронов, необходимых для развития стримеров и искровых разрядов. Поэтому искровому пробою, как это следует из работ Белошечева [11] и Григорьева [12], всегда предшествует развитие коронного¹ разряда, примыкающего к торцу металлического электрода в форме конуса. Протяженность ионизированной области зависит от прикладываемого напряжения, и при некотором пороговом его значении основание купола короны достигает поверхности жидкости, создавая в тончайшем воздушном зазоре поле высокой напряженности. По мнению [11], поле этого слоя достаточно для вырывания „сухих“ электронов с отрицательно заряженной поверхности электролита. Протекающий здесь процесс описывается той же самой реакцией (2), что и на анодно-поляризуемой капле, хотя радикалы OH^- в результате диссоциации H_2O локализованы в электролите, а не в плазме. Этот маршрут служит основным поставщиком кислорода, а высвобождаемый поток электронов несет ответственность за последующее преобразование коронного разряда в искровой.

Но в плазме искрового разряда основными переносчиками заряда являются электроны, обладающие наименьшей эффективной массой и наибольшей подвижностью. Тогда электронная составляющая шнура искрового разряда, замыкаясь на поверхности капли, обязана обеспечивать восстановление водорода из его гидротированного иона $H^\bullet \equiv [H_3O]^+$ (гидроксония):



¹ Начальный коронный разряд последовательно сменяется тлеющим, затем — искровым [11]. Авторы работы [18] рассматривают лишь тлеющий механизм разряда.

В этом и заключается особенность плазмохимических процессов, протекающих на металлическом анодно-поляризованном электроде, экранированном конденсатом H₂O (каплей). Так что финальная стадия коронного разряда над катодно-поляризованным электролитом насыщает плазму ионами OH⁻ и молекулярным кислородом, а искровой разряд обеспечивает поступление O₂ из обоих жидких электродов и H₂ из анодно-поляризуемой капли, свисающей с W-электрода.

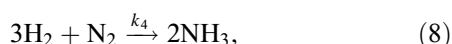
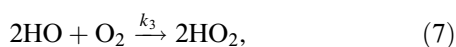
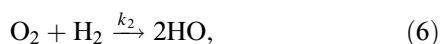
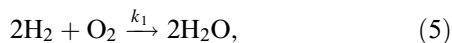
Это полностью согласуется с практически одинаковым характером изменения давления $P(t)$, фиксируемого в режиме искрового разряда как при катодной (рис. 2, *b*, кривая 4), так и анодной поляризации W-электрода (рис. 2, *b*, кривая 1). Что касается количества нарабатываемых молей кислорода и водорода, то их число и соотношение не подчиняются закону Фарадея, поскольку нефарадеевское пополнение газа, вызванное, например, термоллизом воды в разряде [13], частичной ионизацией H₂ в шнуре искрового разряда с последующим его переводом в конденсат (OH⁻ + H⁺ ↔ H₂O) и т.д., вносит свои корректирующие поправки.

Все это легко учитывается (в последующих расчетах) согласованным с экспериментом значением коэффициента B_i :

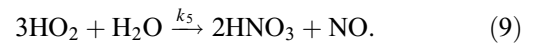
$$n_i = \frac{Q_1 f t}{2z_i F} + \mu_i t = \left(\frac{C U_b f t}{2z_i F} + \mu_i \right) t = B_i t, \quad (4)$$

где F — число Фарадея, z_i — валентность выделяемого газа, f — частота разрядных импульсов, $Q_1 = I/f$ — заряд, переносимый каждым импульсом, I — усредненное по времени f^{-1} значение тока каждого импульса, пошедшего на восстановление атомарного газа,² C — емкость конденсаторной батареи, t — длительность процесса, f_t — общее число разрядных импульсов, μ_i — постоянная, учитывающая нефарадеевский механизм образования газа. Подстрочный индекс „1“ соответствует „1“ для H₂ и „2“ — для O₂.

Учитывая исходное состояние (температура T , атмосферное давление P_0 , число молей газа в ячейке n) и химический состав анализируемой системы, оцениваемый по базовым компонентам (20.95 vol% O₂ и 78.09 vol% N₂), проведем анализ кинетики плазмохимических преобразований, реализуемых в условиях анодной поляризации нависающего над электролитом электрода. Для этого запишем в виде реакций приоритетные маршруты возможных преобразований, обозначив символом k_i константы скоростей плазмохимических реакций:



² Множитель „2“ учитывает практически мгновенную трансформацию выделяемого при искровом разряде атомарного газа в молекулярную форму.



Парциальное давление того или иного компонента на любом этапе плазменной обработки определяется скоростью протекания любого из рассматриваемых маршрутов (5)–(9), каждый из которых поставляет в газовую атмосферу или забирает из нее свою долю соответствующих молекул. Учитывая это, напишем дифференциальные уравнения скоростей (5)–(9), учитывая сложность параллельно-последовательного хода отмеченных процессов. Для этого введем обозначения: для водорода H₂ — символ x , O₂ — y , N₂ — z , NO — ξ , NO₂ — μ , H₂O — γ . Начальному значению любого параметра пусть отвечает подстрочный индекс 0, а внутри каждого параллельно-последовательного маршрута (5)–(9) те же компоненты обозначим аналогичными символами с подстрочными индексами соответствующих реакций, отнеся каждый компонент к одному молю.

На старте плазменного разряда ($t = 0$) давление в герметизированной ячейке соответствует атмосферному и определяется количеством локализованного в ней кислорода и азота: $n_0 = y_0 + z_0$.

Водород H₂ в количестве $B_1 t$ (4) появляется только в результате плазменной реакции, но расходуется по маршрутам (5) и (8): $x = 2x_5 + 3x_8 = 2y_5 + 3z_8$. Его не прореагировавшая доля, определяющая парциальное давление водорода в ячейке, оценивается значением $(B_1 t - x)$ mol H₂.

Кислород O₂, исходно локализованный в ячейке, непрерывно пополняется в процессе плазменного воздействия в соответствии с (2) и тут же перерабатывается по трем параллельным маршрутам (5)–(7). Если расход кислорода представим обобщенным уравнением $y = y_5 + y_6 + y_7$, то не прореагировавшая его часть с учетом нарабатываемого и исходного O₂ (2) определится разностью $(y_0 + B_2 t - y)$. Учитывая все это, скорость выжигания кислорода по реакции (5) нетрудно представить уравнением

$$\frac{dy_5}{dt} = \frac{k_1}{v} \underbrace{(B_1 t - x)^2}_{\text{H}_2} \underbrace{(y_0 + B_2 t - y)}_{\text{O}_2}. \quad (10)$$

Аналогичный анализ, проведенный для остальных маршрутов, дает соответствующие значения скоростей анализируемых реакций. Так, для варианта (6)

$$\frac{dy_6}{dt} = \frac{k_2}{v} \underbrace{(y_0 + B_2 t - y)}_{\text{O}_2} \underbrace{(z_0 - z)}_{\text{H}_2}, \quad (11)$$

где количество прореагировавшего кислорода соответствует прежнему значению $y = y_5 + y_6 + y_7$, а удаленного из системы азота $z = z_6 + z_8 = y_6 + z_8$.

Скорость переработки компонентов по маршруту (7) определяется концентрациями свободных, еще не связанных между собою молекул NO и O₂:

$$\frac{dy_7}{dt} = \frac{k_3}{v} \underbrace{[2\xi_6 + \xi_9 - 2\xi_7]^2}_{\text{NO}} \underbrace{(y_0 + B_2 t - y)}_{\text{O}_2}. \quad (12)$$

Эквивалентная запись для числа молей NO может быть представлена для упрощения численных расчетов и через другие присутствующие в (7) компоненты O₂ и NO₂:

$$2\xi_6 + \xi_9 - 2\xi_7 = 2y_6 + \frac{1}{3}\mu_9 - 2y_7.$$

Плазменная наработка аммиака (маршрут (8)) связывает между собою свободные молекулы водорода и азота, которые к тому же синхронно удаляются из системы по соответствующим параллельно протекающим реакциям (5) и (6):

$$\frac{dz_8}{dt} = \frac{k_4}{v} \underbrace{(B_1 t - x)^3}_{\text{H}_2} \underbrace{(z_0 - z)}_{\text{N}_2}. \quad (13)$$

Расчетный вариант этого уравнения целесообразно представить через вторые связываемые компоненты соответствующих реакций. Так, число молей потребленного водорода в параллельной реакции (5) определим по кислороду, а в (8) — по азоту: $x = 2x_5 + 3x_8 = 2y_5 + 3z_8$. Аналогично для азота $z = z_6 + z_8 = y_6 + z_8$.

Скорость протекания последнего маршрута (9) зависит от концентрации двуокиси азота, предварительно наработанной реакцией (7). Ее удобно определять по NO₂:

$$\frac{d\mu_9}{dt} = \frac{1}{3} \frac{k_5}{v} (2\mu_7 - 3\mu_9)^3 \gamma_9. \quad (14)$$

Таким образом, при неизвестном токе мы располагаем системой из 5 уравнений (10)–(14) с семью неизвестными: $y_5, y_6, y_7, z_6, \mu_7, B_1$ и B_2 . Остальные компоненты этих соотношений взаимосвязаны стехиометрическими коэффициентами внутри каждой реакции. Недостающее уравнение может быть получено из экспериментальной зависимости $\Delta P(t)$, связанной с вычисляемым параметром n очевидным соотношением

$$\Delta P(t) = n \frac{RT(t)}{v} - P_0, \quad (15)$$

где n — число молей всех компонентов, определяющих давление в ячейке, R — универсальная газовая постоянная, v — текущий объем системы, $T(t)$ — температура, зависящая от времени.

Определимся с мольным числом компонентов n , предопределив истинное давление в ячейке $P_0 + \Delta P(t) = nRT/v$, для чего проанализируем уравнения (5)–(9). Видим, что лишь один (6) из пяти протекающих процессов не дает никаких изменений в мольном соотношении компонентов. Следовательно, этот процесс не вносит возмущений в результирующее давление, поскольку количество переработанных исходных продуктов O₂ (y_6) и N₂ (z_6) в точности соответствует наработанной моноокиси (2ξ₆). Остальные 4 маршрута в результате плазохимических преобразований приводят к снижению локализованного в ячейке числа молей газа. Для рассматриваемой последовательности (5) → (9)

это снижение, выраженное через O₂, N₂ и NO₂, дает $\Delta n(t) = -3y_5 - y_7 - 2z_8 - 2\xi_9$, а с учетом исходного n_0 и нарабатываемого $B_1 t + B_2 t = Bt$ числа молей H₂ и O₂ предопределяет истинное значение n в (15):

$$n = n_0 + (B_1 + B_2)t - 3y_5 - y_7 - 2z_8 - 2\xi_9. \quad (16)$$

Система рассматриваемых уравнений решена нами численным методом. Наилучшая согласованность экспериментальных и расчетных данных (рис. 2, *b*) фиксируется только при конкретных значениях B_i, k_i и определенных порядках реакций, представленных в таблице.

Большинство описываемых здесь процессов относятся к реакциям 3–4 порядков, которые на практике почти не реализуются из-за чрезвычайно малой вероятности одновременного столкновения 3–4 избранных для реагирования молекул, особенно если концентрация некоторых из них незначительна. Поэтому порядок таких реакций понижается вплоть до первого и может принимать дробные значения. Скорость подобного процесса определяется компонентом с меньшей концентрацией.

При теоретической оценке n мы пренебрегали вкладом паров воды и азотной кислоты, поскольку при 100% влажности весь избыток первого компонента уходит в конденсат, а давление паров азотной кислоты из-за практически полного поглощения водой всегда соответствует равновесному значению.

Результирующее давление, устанавливаемое в ячейке на различных временных этапах, определяется суммой парциальных давлений всех исходных и наработанных компонентов в шнуре искрового разряда. О динамике их перераспределения можно судить по расчетным кривым рис. 3 и 4, определяющим кинетику потребления и наработки каждой составляющей газовой фазы в пределах любого из рассматриваемых маршрутов.

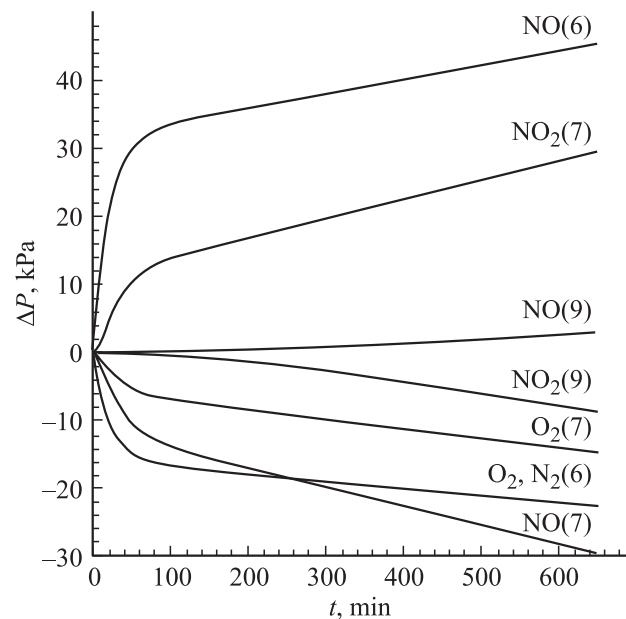


Рис. 3. Весовая доля парциальных давлений компонентов конкретизированных реакций (6)–(9) в общем балансе изменения давления, представленного на рис. 2, *b* (кривая 1).

Расчетные параметры химических реакций

Реакции	Константа скорости реакции, k_i	Порядок реакции	B_1	B_2
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{k_1} 2\text{H}_2\text{O}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1 + 0.988$		
$\text{O}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} 2\text{HO}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1 + 1$		
$2\text{HO} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_3} 2\text{HO}_2$	$2.95 \cdot 10^{-6}$	$0.76 + 0.98$	$0.42 \cdot 10^{-9}$	$2.6 \cdot 10^{-9}$
$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow{k_4} 2\text{NH}_3$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 + 1$		
$3\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_5} 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$	$5.13 \cdot 10^{-6}$	2.1		

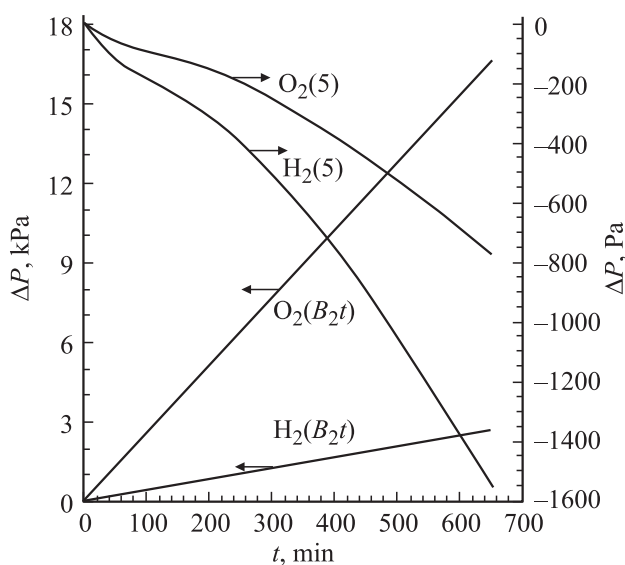


Рис. 4. Парциальные давления компонентов газовой фазы (O_2 и H_2), расходуемых и нарабатываемых в процессе плазменного разряда.

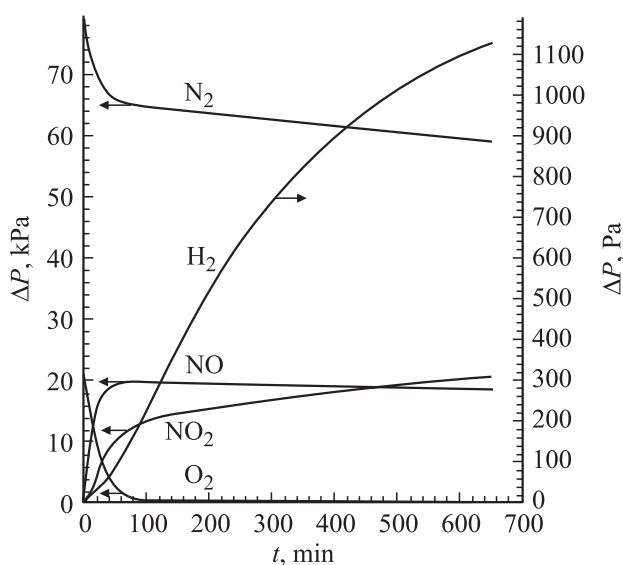


Рис. 5. Перераспределение парциальных давлений ΔP_i основных компонентов газовой фазы в процессе искрового разряда.

Анализируя ход представленных здесь (рис. 3) кривых, можем заключить, что основным потребителем O_2 является азот и в меньшей степени монооксид азота, перерабатывающие кислород в NO (6) и NO_2 (7) соответственно. В наименьшей степени (см. рис. 4 и реакцию (5)) кислород связывается водородом, несмотря на наибольшее значение константы скорости реакции (таблица). Очевидная тому причина — чрезвычайно малые концентрации нарабатываемых H_2 и O_2 и достаточно полное выжигание атмосферного кислорода после ~ 110 min плазменного воздействия (рис. 5). Не исключено влияние и диссоциации некоторого количества молекул воды на составляющие ее компоненты при температуре искрового разряда [12].

Высокая активность плазмохимической переработки кислорода в NO (6) и неполное связывание (с помощью того же кислорода, рис. 3) нарабатанной здесь монооксида в диоксид по последовательному маршруту (7) обеспечивает при высоких концентрациях O_2 быстрое накопление NO в объеме ячейки (рис. 5). Однако по мере снижения парциального давления O_2 приоритет в скорости наработки оксидов смещается от монооксида к диоксиду азота.

Результирующее парциальное давление любого компонента системы (5)–(9) определяется суммированием (со своими знаками) парциальных давлений (рис. 3 и 4) одноименных компонентов всех последовательных маршрутов. Результаты такой обработки представлены на рис. 5. Из них следует, что наиболее значимыми являются первичные процессы выжигания кислорода, интенсивно связываемого в серии плазмохимических реакций (5)–(7) с H_2 , N_2 и NO . Несмотря на непрерывное пополнение системы выделяемым кислородом, количество O_2 в объеме ячейки на первом этапе поляризации очень быстро снижается (рис. 5). Интенсивная его переработка по трем параллельным маршрутам приводит к тому, что в точке локального минимума (65 min, рис. 2) большая часть локализованного в ячейке кислорода (92.54%) оказывается выжженной, как и при обратной полярности (95.64% [9]), обеспечивающей выделение водорода в зоне контакта электронной составляющей плазменного шнура с положительно заряженной поверхностью электролита.

Начиная с момента выжигания кислорода,³ соответствующего локальному минимуму на кривой I , рис. 2, b , кинетика плазмохимических преобразований (5)–(9) начинает контролироваться резко изменившимися скоростями плазменной наработки NO и NO_2 (рис. 3 и 5). В дальнейшем после практически полного связывания O_2 кинетика $\Delta P(t)$ начинает зависеть лишь от скорости поступления кислорода, количество которого вшестеро превышает водород, восстанавливаемый на капле при бомбардировке ее электронами (рис. 4). Если на этом временном этапе выделяемый O_2 практически полностью перерабатывается по трем параллельным маршрутам (5)–(7), перераспределяясь между H_2O , NO и NO_2 , то водород, испытывая собственный дефицит и диффузионные затруднения [9] в процессе построения H_2O , преимущественно взаимодействует лишь с кислородом. Невостребованный его остаток при каждом искровом разряде все больше наполняет атмосферу избыточным водородом, внося незначительный вклад в общую динамику изменения давления. Основную же ответственность в перераспределении P после выжигания основной массы кислорода⁴ несут (рис. 5) снижающие свою долю N_2 и NO и постоянно нарабатываемая NO_2 .

Что касается локального максимума, всегда фиксируемого на завершающем этапе плазменной обработки с анодно-поляризуемым вольфрамовым электродом, то его наличие однозначно связывается с перераспределением давлений между тремя основными компонентами. Причем доминирующая роль на завершающем этапе плазменной обработки принадлежит NO_2 (рис. 5), характеризующейся более выраженным замедлением процесса накопления этого продукта с тенденцией выхода на постоянное значение P .

В заключение отметим, что специфика плазменного разряда с анодно-поляризуемым металлическим электродом характеризуется формированием висящей на электроде водяной капли, на которой и замыкается шнур искрового разряда, способствуя выделению на ней не только кислорода, но и водорода. Участие в плазменных процессах одних и тех же компонентов независимо от полярности приводит к абсолютно одинаковому характеру изменения $P(t)$ лишь до момента выжигания атмосферного кислорода, после чего кинетика плазменных преобразований определяется нарабатываемым кислородом (W -анод) либо водородом (W -катод). Установлено, что пониженная концентрация нарабатываемого H_2 при анодной поляризации вольфрамового электрода по сравнению с катодной более чем втрое снижает ΔP и сдвигает локальный минимум к началу координат. Проведена согласованная с экспериментом теоретическая оценка кинетики плазменных преобразований воздушной атмосферы в шнуре искрового разряда, лока-

лизованного между каплей анодно-поляризованного W -электрода и водным раствором электролита. Рассчитаны парциальные давления всех компонентов газовой фазы, участвующих в плазмо-химических преобразованиях.

Работа выполнена при поддержке гранта президента Российской Федерации МК-7030.2012.2 № 16.120.11.7030-МК.

Список литературы

- [1] Ломаев М.И., Скакун В.С., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф., Шутц Д.В., Ерофеев М.В. // УФН. 2003. Т. 173. № 2. С. 201–217.
- [2] Hickling A., Ingram M.D. // J. Electroanal. Chem. 1964. Vol. 8. P. 65–81.
- [3] Быков А.А., Великодный В.В. Исследование газожидкостных течений и характеристик электрического разряда в процессах очистки промышленных и бытовых сточных вод. Автореф. канд. дис. М.: МФТИ, 2011. 121 с.
- [4] Дембовский В. Плазменная металлургия / Под ред. В.М. Юнакова. Пер. с чешского. М.: Металлургия, 1981. 280 с.
- [5] Окунев В.Д., Lewandowski S.J., Дьяченко Т.А., Abal'oshev A., Gierlowski P., Исаев В.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 1. С. 15–23.
- [6] Бейсенханов Н.Б. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 2. С. 364–370.
- [7] Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. // Наука в России. 1998. № 5 (107). С. 11–13.
- [8] Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. // ДАН. 1997. Т. 357. № 6. С. 782–786.
- [9] Орлов А.М., Явтушенко И.О., Боднарский Д.С. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 75–80.
- [10] Орлов А.М., Явтушенко И.О., Боднарский Д.С. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 1. С. 58–69.
- [11] Белошеев В.П. // ЖТФ. 2000. Т. 70. № 7. С. 109–114.
- [12] Григорьев А.И. // Химия. 2000. Т. 6. № 6. С. 37–43.
- [13] Зубарев Н.М. Формирование особенностей на свободной поверхности жидкостей в электрическом поле. Автореф. канд. дис. Екатеринбург, 2002. 208 с.
- [14] Орлов А.М., Явтушенко И.О., Чурилов М.В. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 12. С. 30–38.
- [15] Петрин А.Б. // ЖЭТФ. 2007. Т. 132. Вып. 6 (12). С. 1409–1414.
- [16] Коромыслов В.А., Григорьев А.И., Рыбакова М.В. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 6. С. 28–34.
- [17] Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. www.chemphys.edu.ru. 2007. Т. 1. № 16. С. 1–3.

³ Парциальное давление газообразного аммиака (≤ 25 Па), образующегося по маршруту (8), существенно уступает другим нарабатываемым компонентам газовой фазы.

⁴ После 180 min плазменной обработки парциальное давление кислорода в ячейке остается практически неизменным (~ 400 Па).