

Розділ 2. КОНТАКТНА НЕРІВНОВАЖНА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ПЛАЗМА (КНП): ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ В УМОВАХ КНП

Плазма – це частково або повністю іонізований стан речовини, коли система містить вільні позитивні (іони) і негативні (електрони, рідше іони) заряджені частки, концентрації яких у середньому однакові (Полак, 1991). Присутність заряджених і збуджених частинок у плазмі, реакції з ними є одна з головних особливостей механізмів і кінетики плазмохімічних реакцій. Утворення і загибель частинок відбуваються в процесі збудження, дисоціації, іонізації, дезактивації і рекомбінації. Основна властивість плазми – квазінейтральність, що означає малу величину сумарного заряду плазми порівняно зі сумою зарядів одного знака. Розрізняють – повністю іонізовану плазму і частково іонізовану плазму, рівноважну і нерівноважну, високотемпературну і низькотемпературну, гарячу і холодну. В плазмі, що складається з різноманітних частинок і різної швидкості теплового руху, розрізняють температури електронів, іонів і нейтральних частинок, атомів, молекул і кластерів. Оскільки енергія теплового руху частинок значно залежить від їх маси, то в плазмі найбільше відрізняються електронна та іонна температури. Температура іонів і нейтральних частинок відрізняється мало. Ступінь різниці температур залежить від щільності цих частинок, тобто від тиску в системі. В розрядженій плазмі, коли зіткнення відбуваються рідко, тривалий час існують стани, далекі від рівноважних. У більш щільній плазмі зіткнення призводять до вирівнювання температур, тобто плазма стає рівноважною.

Суть способу утворення контактної нерівноважної низькотемпературної плазми полягає в тому, що один електрод у реакторі знаходиться в рідкій фазі, а інший, розташований на деякій відстані від поверхні розчину, призводить до нових можливостей плазмової обробки. У замкненому електричному ланцюгу проходить фарадеївський струм, тому на границі розподілу газ–рідина можуть відбуватися такі окисно-відновні процеси, здійснення яких неможливо при ви-

користанні «традиційного електролізу» або впливу на електроліт «чистої» плазми дугового, коронного, таунсендівського або бар'єрного розрядів. Процеси, що перебігають під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми, умовно можна розділити на електрохімічні та плазмохімічні.

Для здійснення плазмохімічної обробки води та водних розчинів у лабораторних умовах сконструйовано експериментальну установку (рис. 2.1). Вихідна напруга надходить на підвищувальний трансформатор, з вторинної обмотки трансформатора перемінний струм подається на мостовий випрямляч, і далі вже пульсуюча напруга через баластний резистор подається на електроди реактора. Додатково до анода реактора підключений пристрій підпалу, який формує імпульси напруги амплітудою 15 кВ за тривалості до 1,5 мс. Імпульси чітко синхронізовані з фазою пульсуючої напруги. У момент формування імпульсу підпалу відбувається пробивання між електродами реактора вакуумного простору, який створюється шляхом вакуумування газової фази з реактора вакуумнасосом. Виникає різке падіння опору, в результаті якого починає протікати анодний струм, створюючи розряд. Напруга в зоні горіння розряду практично не змінюється і становить 750–900 В. Величина струму розрядного проміжку обумовлена опором плазми і значенням напруги, що прикладена до системи плазмовий розряд–баластний регулятор. Показник напруги регулюється за принципом фазового методу, тобто середнє значення фазової напруги, що подається в реактор, залежить від фази пульсуючої напруги на аноді і моменту подачі імпульсу підпалу.

Для експериментальних досліджень використовували реактори різних конструкцій (рис. 2.2). Об'єм реактора I становить $4 \times 10^{-5} \text{ м}^3$, діаметр $3,4 \times 10^{-2} \text{ м}$, висота 0,2 м (рис. 2.2,а). Для водяного охолодження використовували зовнішню оболонку. Матеріал, з якого виготовлений реактор – молібденове скло. Електрод, виготовлений з нержавіючої сталі, розташований в донній частині реактора. Рухливий електрод з тугоплавкого матеріалу розташований над поверхнею рідини, що заливається в реактор, на відстані $(5-7) \times 10^{-3} \text{ м}$. Відкачування газової фази проводили через патрубок, що міститься на кришці реактора. Виміри тем-

ператури розчинів проводили в реакторі II (рис. 2.2,б). Його відмінність від реактора I полягає в тому, що він має патрубки, які дозволяють знімати температурні характеристики рідкої фази системи за допомогою термометрів, а також додатковий патрубок для зливу. Для зондових вимірів використовували реактор III, включений в схему експериментального вузла (рис. 2.2,в), при цьому використано принцип сполучених посудин.

Плазма формується в момент підпалу і згасає в момент закінчення пульсацій анодної напруги. Частота повторення такого процесу дорівнює 100 Гц.

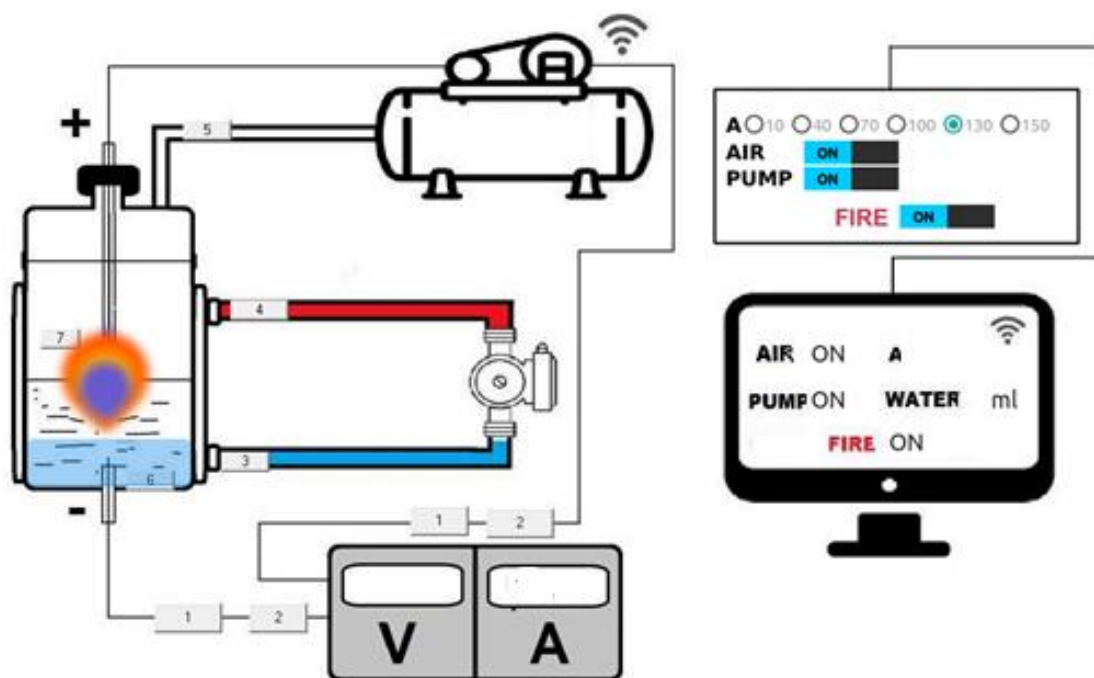


Рис. 2.1. Лабораторна установка для плазмохімічної обробки води та водних розчинів:

1, 2 – електроди і прилади вимірювання напруги та струму; 3, 4 – система охолодження реактора; 5 – вакуум-насос з лінією вакуумування; 6 – вода або водний розчин; 7 – плазмовий розряд

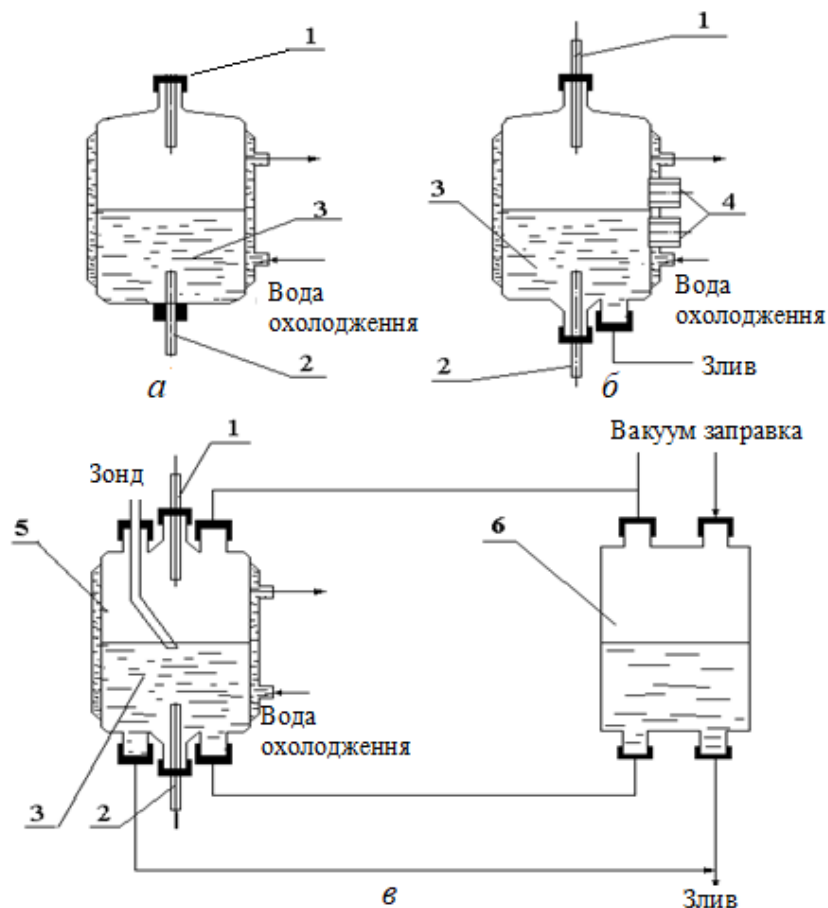


Рис. 2.2. Експериментальні реактори:

a – реактор I; *б* – реактор II; *в* – експериментальний вузол; 1 – анод; 2 – катод; 3 – оброблюваний розчин; 4 – патрубки; 5 – реактор III; 6 – допоміжний об’єм

Основні експлуатаційні параметри лабораторної установки наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Експлуатаційні параметри установки

Параметри	Електроживлення	Величина
Вхідна напруга	Перемінне однофазне	~50 Гц; 220 В
Вихідна напруга	Постійне, пульсуюче, регульоване в межах	700–1500 В
Струм навантаження	Максимальне значення	0,3 А
Напруга підпалу	Амплітуда	$1,2-1,5 \cdot 10^4$ В
	Тривалість імпульсу	1,0–1,5 мс

Регулювання струму розряду, що застосовується в пристрої, здійснюється зміною моменту підпалу відносно фази регулювальним пристроєм, яким у даному випадку слугує сам реактор.

2.1. Термодинамічний та кінетичний аналізи хімічних перетворень під дією контактної нерівноважної плазми

Реалізація контактної нерівноважної плазми відбувається на стику хімії високих енергій і класичної електрохімії. Під «високою енергією» мається на увазі енергія, введена до системи в кількості, що перевищує необхідне для наступних найбільш енергоємних молекулярних процесів і реакцій (Манукян, Рыбкин, 2019). Ця енергія породжує в реагуючій системі специфічні умови, що викликають, у свою чергу, появу нових порівняно з традиційними, типів процесів.

Розглянуті процеси умовно можна розділити на електрохімічні (перетворення на електродах Volynets et al., 1991) і плазмохімічні (контактний вплив на рідкофазну систему ультрафіолетовим випромінюванням, іонізацією газового середовища з утворенням заряджених частинок). Основну роль при описанні таких процесів відіграє нерівноважна хімічна кінетика, для якої характерним є порушення або відсутність всіх (або частини) типових рис класичної кінетики. Завдання її полягає в тому, щоб побудувати таку теорію, яка могла б прогнозувати і створити цілісне уявлення про хімічні перетворення в подібних системах.

Чільне місце в плазмохімічних реакціях займають вільні електрони, під ударами яких у більшості випадків реакції стають визначальними в ініціюванні складних багатостадійних хімічних процесів. Їх зіткнення з частинками плазмоутворюючого газу приводять до іонізації (утворення електрона і позитивного іона); умовою стаціонарного існування плазми стає рівність швидкостей утворення і гибелі заряджених частинок. Оскільки енергія іонізації молекули перевищує енергію збудження будь-яких її внутрішніх ступенів вільності, то в плазмі одночасно відбуваються утворення обертово-, коливально- і електронно-

збуджених станів молекул, у тому числі і випромінюючих, а також їх розпад (дисоціація). Утворені під дією електронного удару частинки можуть реагувати як між собою, так і з матеріалами, що контактують із плазмою. Велике значення мають і різноманітні фізичні поля – електромагнітні, електричні, магнітні та гідродинамічні.

Хімічна реакція є одним із каналів перерозподілу енергії в системі, що доводить її в результаті до стану з мінімальною потенціальною енергією. Безперервно набираючи енергію, електрони шляхом зіткнення передають її атомам і молекулам. Однак завдяки відносно низькій ефективності цієї передачі виникає велика різниця між поступальною енергією електронів і важких частинок. Функція розподілення електронів по енергіях не є максвелівською, тобто її неможливо характеризувати таким параметром, як температура. Вона починає залежати від складу газової фази і напруженості електричного поля. Питома щільність енергії в плазмі так велика, що в ній реалізуються події, що охоплюють складний комплекс фізичних, фізико-хімічних і хімічних процесів, причому характерні часи протікання всіх процесів – близькі величини. Тому вони впливають один на одного, і для описання плазмохімічних реакцій і процесів, що протікають в умовах їх взаємодії, виникає принципово багатоканальна задача з взаємодіючими по-різному в окремі періоди часу і енергій каналами. Якщо перерахувати середню енергію електронів у відповідні теплові одиниці, то типові значення «температури» електронів складуть $3,0 \times 10^5 - 1,0 \times 10^6$ К. У значно нерівноважній плазмі (середня енергія електронів $\sim 3-5$ еВ, температура важких частинок $\sim 300-500$ °К) можуть спостерігатися нерівноважні фазові переходи. Для нерівноважних умов є можливість селективного направлення потоку енергії для активації потрібних компонентів хімічно реагуючої системи. Викладене справедливе для всіх нерівноважних систем: радіаційних і фотохімічних. Наприклад, енергія, що витрачається електронами на збудження різноманітних станів у плазмі кисню, є функцією приведеної напруженості електричного поля E/N (E – напруженість поля, N – сумарна концентрація частинок плазми). Величина E/N приблизно обернено пропорційна тиску. Таким чином, при ви-

соких тисках основна частина енергії витрачається на збудження коливальних станів молекули O_2 , а при низьких – на збудження електронних рівнів. Така ситуація є типовою для всіх молекулярних плазмоутворюючих газів, що дозволяє реалізувати значно більш високі концентрації хімічно активних частинок, ніж спостерігалось б за такої самої газової температури в рівноважних умовах. Наприклад, у плазмі повітря й азоту при газових температурах $\sim 300\text{--}400\text{ К}$ реалізуються такі концентрації коливально-збуджених молекул N_2 основного стану, які можна досягати в умовах рівноваги при нагріванні до $5,0 \times 10^4\text{--}1,0 \times 10^5\text{ К}$.

У результаті численного моделювання експериментальних досліджень кінетики хімічного перетворення в тліючому розряді (Іванов и др., 1990) виявлена залежність механізму ініціювання дисоціації і конверсії вихідної речовини від зовнішніх умов розряду (хімічного складу, тиску і температури газу). Шляхом аналізу рішень дифузійно-кінетичних рівнянь для систем плазмового розряду ($P=10\text{--}100\text{ Па}$) оцінені концентраційні неоднорідності, які викликані дією локалізованої реакції і утворені теоретичні моделі, що дозволяють розраховувати динаміку зміни хімічного складу суміші газів під дією плазми.

Особливості нерівноважних плазмохімічних систем характеризуються як відкриті, діючі доти, поки існує потік енергії через них. Цей факт є фундаментальною причиною їх нерівноважності з усіма наслідками. Кінетика хімічних перетворень визначається динамікою зіткнення частинок і статистикою поведінки їх ансамблів. Різниця в динаміці зіткнення частинок і властивостях взаємодіючих ансамблів у класичних системах, далеких від складу рівноваги (табл. 2.2), дозволяє виділити такі основні особливості кінетики нерівноважних процесів:

- ❖ неможливо відділити хімічну кінетику від фізичної, так як самі хімічні процеси викликають істотне відхилення системи від рівноваги;
- ❖ будь-яка плазмохімічна реакція є принципово багатоканальним процесом, що відбувається з цілим рядом збуджених станів;

❖ багатоканальність процесу зі своєю пороговою енергією каналу призводить до неможливості описання процесу в рамках уявлень про єдину енергію активації типу ареніусовської.

Таблиця 2.2. Характеристики взаємодіючих ансамблів частинок у плазмохімічній і класичній кінетиці

Характеристика взаємодіючих процесів	Класична хімічна кінетика	Плазмохімічна кінетика
Середня енергія відносного руху взаємодіючих частинок	не більше 0,1 еВ;	частіше всього, набагато більше 0,1 еВ;
Коливальне збудження реагуючих частинок	значна перевага заселення основного коливального рівня; в основному незбуджені;	велика роль високолежачих коливальних рівнів;
Стан продуктів реакцій	практично відсутні;	значна доля продуктів збудження;
Реакції заряджених частинок у газовій фазі	як правило, дуже мала;	надто істотні, інколи визначальні;
Роль взаємодій електронно-збуджених частинок	близькі;	у багатьох випадках перевага;
Співвідношення енергій поступального руху легких і важких частинок	значна перевага пружних зіткнень	істотний відрив енергії поступального руху електронів;
Співвідношення пружних і непружних зіткнень		вклад непружних зіткнень достатньо великий

У газорозрядній плазмі низького тиску механізм, що зв'язує фізичні і хімічні процеси, має свою специфіку. Нерівноважність такої плазми майже повністю визначається умовами передачі енергії від зовнішнього електромагнітного поля електронному газу, а потім – газу важких частинок. Стаціонарність стану плазми вимагає умов балансу електронів. Будь-які хімічні перетворення, впливаючи на склад газу важких частинок, змінюють умови балансу електронів

і формування їх енергетичного розподілення. Оскільки прямий зв'язок енергетичного розподілення електронів з хімічною активацією плазми достатньо очевидний, то плазму низького тиску потрібно розглядати як самоузгоджену у фізико-хімічному розумінні. Напруженість поля в плазмі та обумовлене ним енергетичне розподілення електронів необхідно встановлювати на такому рівні, щоб забезпечувалося стаціонарне існування плазми (баланс електронів), а швидкість хімічних перетворень і стаціонарний хімічний склад плазми задовольняли умовам формування цього електронного розподілення. Таким чином, зв'язок фізичних і хімічних характеристик нерівноважної плазмохімічної системи необхідно шукати, враховуючи два аспекти проблеми:

- співвідношення кінетики об'ємних хімічних перетворень і обміну енергій при зіткненнях важких частинок;
- зв'язок хімічних перетворень з умовами стаціонарного існування нерівноважної плазми (низького тиску).

2.2. Термодинаміка хімічних процесів

Перший аспект базується на рівнянні Паулі, що описує одночасно кінетику як фізичних, так і хімічних процесів. Воно зв'язує вірогідності знаходження системи в різноманітних квантових станах (P_i, P_k) з віднесеними до одиниці часу ймовірностями переходів між станами (a_{ik}, a_{ki}):

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum (a_{ik} P_k - a_{ki} P_i) . \quad (2.1)$$

Рівняння Паулі є рівнянням балансу, в якому необхідно враховувати переходи між квантовими станами частинок, надходження частинок у цих станах у хімічні реакції, а також можливість генерації збуджених частинок під дією зовнішніх по відношенню до даної системи агентів «накачки». Якщо не враховувати переходи між квантовими станами молекул, то рівняння Паулі зводиться до звичайного рівняння хімічної кінетики.

Як уже зазначалося, високі концентрації хімічно активних частинок, включаючи заряджені частинки і фотони, характерна властивість плазмохімічних систем. Роль таких частинок велика і в інших областях хімії високих енергій: радіолізі, фотолізі, лазерній фотохімії, ударних хвилях. Однак тільки в плазмохімії властивості та існування системи надто щільно зв'язані з активними частинками. Часто сумарна швидкість плазмохімічних перетворень визначається швидкостями їх генерації і розпадання, особливо, коли йдеться про коливально- та електронно-збуджені молекули, радикали і заряджені частинки. Пряме збудження коливальних молекул електронними ударами незначне, як і передача енергії при пружних зіткненнях частинок з масами, які сильно розрізняються.

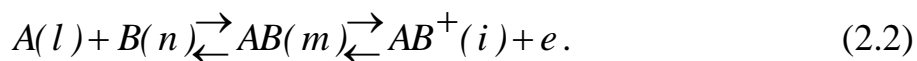
Ефективний механізм збудження полягає в прилипанні електрона до молекули з утворенням нестійкого негативного іона. Іон далі розпадається з відривом електрона, але молекула при цьому виявляється в коливально-збудженому стані. Такий процес протікає у вузькому діапазоні енергій електронів (1–2 eV), його максимальне значення 10^{-16} – 10^{-15} см². Важливу роль в умовах плазми відіграє коливальне збудження при зіткненнях важких частинок. У цьому випадку необхідно враховувати поступально-коливальні переходи та обмін коливальними квантами (так звані $V-T$ і $V-V$ процеси). Ймовірність цих процесів залежно від коливального квантового числа і температури змінюється в широких межах.

Утворення молекул в електронно-збудженому стані $AB(Y, \nu)$ може відбуватися за однією стадією з участю молекул в основному електронному стані $AB(X, \nu)$ (пряме збудження) або з участю уже збуджених молекул $AB(Z, \nu)$. Якщо $E_{AB}(Z, \nu) < E_{AB}(Y, \nu)$, збудження ступінчасте, при $E_{AB}(Z, \nu) > E_{AB}(Y, \nu)$ – каскадне. Необхідна для збудження енергія передається з поступальних ступенів вільності електронів і вільних частинок. Може використовуватися також енергія коливального або електронного збудження інших молекул і енергія фотонів. У випадку атомарних газів набір можливих процесів менший із-за відсутності коливальних ступенів вільності. Вклад окремих процесів нерівнозначний і сильно розрізняється в залежності від конкретних умов у плазмовій системі. Пря-

ме збудження електронних станів електронним ударом загалом має однаковий характер для атомів і молекул. Найбільш ефективно збудження резонансних рівнів пов'язано з оптичними переходами в основному стані. Перетин збудження досягає максимуму при енергії електронів, у декілька раз перевищуючої порогову, а потім порівняно повільно спадає. При збудженні станів, не зв'язаних оптичними переходами з основним, перетин збудження трохи нижчий. При цьому максимум перетину відповідає енергіям, тільки трохи перевищуючим порогову. У подальшому перетин різко падає. Значення перетину в максимумі функції збудження, як правило, не перевищує 10^{-16} см². Але, в плазмі низького тиску такі процеси можуть повністю визначати генерацію електронно-збуджених атомів і молекул. Максимум перетину збудження електронного переходу молекули при зіткненні з іншою важкою частинкою за рахунок передачі кінетичної енергії досягається при енергіях 10^3 – 10^4 еВ і приблизно в m_e/M_{AB} раз менший, ніж при збудженні електронними ударами. Тому роль подібних процесів у плазмі невелика. Однак роль переходів між внутрішніми станами частинок, що зіткнулися, суттєва. Вірогідність таких процесів велика при малій різності енергій станів внутрішньої структури частинок (при малому дефекті енергії). За мірою збільшення дефекту енергії перетин процесу монотонно падає. Якщо енергія збудження частинки більша енергії іонізації партнера, передача енергії може призвести до іонізації. Перетини і коефіцієнти швидкості перенесення енергії (гасіння збуджених станів) при зіткненнях атомів і молекул змінюються в дуже широких межах: від значень, характерних для зіткнень безструктурних частинок, до величин, близьких газодинамічним. В умовах нерівноважної плазми із широкого набору процесів, що призводять до розпаду молекул, більш ефективними є процеси, які протікають під дією електронних ударів. Дисоціація молекул може відбуватися як за рахунок збудження електронних станів молекул, так і за рахунок збудження коливальних рівнів основного електронного стану. Пряма дисоціація молекул шляхом збудження їх електронних станів ударами електронів суттєва лише в плазмі низького тиску (~100–150 Па і нижче). До розпаданню молекул призводить збудження станів відштовхування

при передаванні електронно-збудженої молекулі коливальної енергії, яка перевищує її поріг дисоціації або в результаті предисоціації.

Іонізація молекул у нерівноважній плазмі електронним ударом в основному подібна збудженню їх електронних станів. Пряма іонізація переважає в плазмі низького тиску (менше 150 Па) при малих ступенях іонізації. Зі збільшенням тиску і концентрації заряджених частинок зростає роль ступінчастої іонізації ударами електронів, а також інших процесів іонізації, що відбуваються з участю збуджених частинок. Так, у разі зіткнення збуджених важких частинок можливий процес асоціативної іонізації:



При зіткненні двох важких частинок, у даному випадку атомів A і B , у результаті утворюється молекула $AB(m)$ у нестабільному стані, яка може розпадатися на молекулярний іон $AB^+(i)$ і електрон. За цією ж схемою, але в оберненому напрямку протікає дисоціативна іонно-електронна рекомбінація, яка часто є основним каналом об'ємної загибелі заряджених частинок у нерівноважній плазмі. Енергія відносного руху ΔE_i атомів $A(l)$ і $B(n)$, необхідна для протікання процесу, визначається перетином потенціальних кривих іона $AB^+(i)$ і відштовхуючого стану молекули $AB(m)$. Залежно від властивостей взаємодіючих частинок ΔE_i може змінюватися в широких межах. При $\Delta E_i = 0$ характерні значення асоціативної іонізації досягаються $10^{-10} - 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а дисоціативної рекомбінації – $10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Порівняння їх з теоретичними оцінками показує, що в сумарну швидкість процесу може робити вклад ряд збуджених станів молекули AB . Оскільки коефіцієнти дисоціативної рекомбінації істотно залежать від сорту іонів, швидкість об'ємної загибелі зарядів міняється з іонним складом плазми. Зокрема, зникнення молекулярних іонів зменшує швидкість рекомбінації аж до декількох порядків величини. Навпаки, утворення складних комплексних іонів прискорює дисоціативну рекомбінацію. За малих температур газу,

характерних для плазми низького тиску, процеси асоціативної іонізації і дисоціативної рекомбінації не стають детально оборотними, тобто йдуть через різні збуджені стани молекули AB .

Зіткнення електрона з молекулою може призвести до утворення негативного іона в результаті дисоціації молекули на іонну пару:

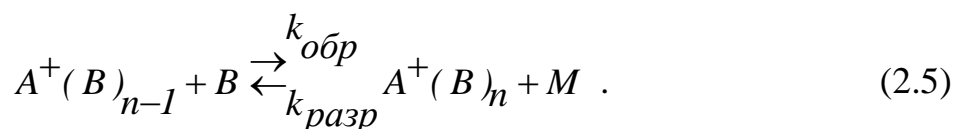


тобто в результаті прилипання електрона, частіше всього асоціативного,



Перший процес вимагає великої енергії і в умовах низькотемпературної плазми, як правило, неістотний. Другий процес може бути безпороговим або мати порогову енергію до декількох електрон-Вольт (кисень, кисневмісні гази). Його перетин має форму піків, відповідних різним збудженим станам іона AB^- . Найбільший інтерес для умов низькотемпературної плазми мають іони і нейтральні частинки в основному електронному стані. В цьому випадку порогова енергія процесу нижча за порогу дисоціації.

Складні іони, які утворено з простих іонів, а також атомів або молекул, унаслідок відштовхувальної обмінної взаємодії між ними, належать до комплексних (кластерних). Проміжний стан цих іонів між частинками з хімічним зв'язком і ван-дер-ваальсівськими молекулами призводить до того, що в плазмі ефективно протікають процеси їх синтезу і розпаду. Утворення кластерних іонів відбувається ступенево за потрібних зіткнень у процесах типу



Коефіцієнти швидкості утворення кластерних іонів змінюються в дуже широких межах (10^{-31} – 10^{-25} см⁶·с⁻¹). До процесів руйнування кластерних іонів слід віднести їх рекомбінацію з електронами, взаємну нейтралізацію позитивних і негативних іонів, а також численні іон-молекулярні взаємодії. Характерні значення коефіцієнтів швидкостей, відповідно 10^{-6} , 10^{-8} і 10^{-10} см³·с⁻¹. Отже, за малого ступеня іонізації більш швидким є останній процес. Результати зіставлення цих величин з коефіцієнтами швидкостей утворення кластерних іонів показують, що при не дуже низьких тисках можуть реалізуватися умови, коли розподілення кластерних іонів визначається вказаними вище ступінчастими процесами їх генерації – руйнування і близького до рівноважного. В даних умовах зміна температури газу може істотно впливати на властивості плазми і процеси, що відбуваються в ній, в результаті зміни складу комплексних іонів.

У плазмі присутні різноманітні активні частинки, які потенційно можуть реагувати з твердими тілами, полімерами або водною поверхнею. Це приводить до того, що взаємодія плазма–поверхня середовища являє собою багатоканальний і багатостадійний процес. Однак глибини проникнення всіх активних частинок у матеріал не перевищують декількох мікрометрів – табл. 2.3 (Фізика газового розряду ..., 1989).

Таблиця 2.3. Середні глибини проникнення активних частинок плазми в полімери

Активні частинки холодної плазми	Енергія, еВ	Середня глибина проникнення
Атоми, радикали, збуджені молекули	$kt \sim 0,01-0,1$; $E \sim 5-10$	>0,1 мкм
Іони, електрони	1–100	До 10 моношарів
Кванти ультрафіолетового випромінювання	5–20	До 10 мкм

У цілому механізм плазмохімічної дії вивчений недостатньо. Дані, наведені в літературі, часто суперечливі. Особливо ті, що стосуються процесів, які

відбуваються при формуванні плазмового розряду між електродом і поверхнею рідини, в яку занурений другий електрод. Отримано багато позитивних результатів, що знаходять застосування в різних областях науки і техніки. Однак за рахунок чого отримані ці ефекти – в основному залишається незрозумілим. Таким чином, перша проблема – це з'ясування механізмів хімічних реакцій у рідкій фазі, тобто визначення типу частинок, які реагують з поверхнею рідини, і кінетичних характеристик взаємодії. Задача ця не проста, враховуючи той факт, що всі зміни відбуваються в поверхневих шарах, і для дослідження необхідно застосовувати тонкі методи, наприклад, вторинна іонна мас-спектроскопія та ін. Друга проблема – з'ясування механізмів хімічних реакцій у газовій фазі, а саме, визначення реакцій, що контролюють потоки активних частинок на поверхню рідини. Обидві проблеми важкороздільні.

Звернемося до вже відомих праць. Перебіг розрядної енергії в системі газ–рідина супроводжується утворенням плазми над поверхнею розчину. Рух вільного електрона, утвореного в газовій фазі тим чи іншим способом у постійному електричному полі, підлягає другому закону Ньютона (Полак и др., 1991):

$$a = \frac{q}{m_0} \cdot E, \quad (2.6)$$

де a – прискорення електрона;

q – заряд електрона;

m_0 – маса електрона;

E – напруженість електричного поля.

Зіткнення електрона з молекулою можуть бути трьох типів, що призводять до іонізації молекул, до їх збудження і пружних зіткнень. Критерієм є енергія електрона. Електронно-атомні зіткнення, залежно від енергії K , повідомлені первинним електроном атома, можуть бути класифіковані таким чином: $K > qV_i$, де q – заряд електрона; V_i – потенціал іонізації атома. При іонізації атом перетворюється в позитивно заряджений іон із зарядом q^+ ; $-qV_i > K > 0$. Відбувається електронне збудження атома. Через 10^{-8} с збуджений атом повертається в основний стан, виділяючи поглинену енергію у вигляді фотона. Енергія

фотона, що випускається при переході атома з рівня E_m на рівень E_n , дорівнює постійній Планка. Довжина хвилі фотона визначається як

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_m - E_n}, \quad (2.7)$$

де c – швидкість світла.

Якщо $K = 0$, атом залишається в основному електронному стані. При цьому зіткнення залишаються пружними.

Зіткнення повільних електронів з молекулами іноді супроводжуються утворенням стабільних негативних іонів. Прикладом таких реакцій можуть бути реакції дисоціативного захвату електронів. Вважається, що ймовірність протікання їх у газових розрядах дуже велика. Дисоціація негативного іона з відщепленням електрона аналогічна процесу іонізації нейтральної частинки, яка супроводжується утворенням вільного електрона. При достатньо високій енергії іонів може відбуватися іонізація молекул при іонно-молекулярних зіткненнях. Однак, як правило, загальне число зіткнень між молекулами та електронами набагато більше, ніж між іонами і молекулами, і, як результат, роль в іонізаційних процесах іонно-молекулярних зіткнень невелика. Таким чином, іонізація молекул в електричному розряді відбувається електронним ударом. Іонізація при зіткненнях між молекулами можлива, коли кінетична енергія молекул, що зіткнулися, стає більшою за потенціал іонізації молекул, іонів і електронів. Така іонізація протікає без участі електричного або магнітного полів.

У плазмі, що створена електричним розрядом, у більшості випадків роль зіткнень між зарядженими частинками суттєво менша внаслідок того, що в нерівноважній плазмі частково іонізованого газу значно менше, ніж заряджених частинок. При рекомбінації іонів у газовій фазі енергія у вигляді фотонів, наприклад, у випадку електронно-іонної рекомбінації

$$h\nu = q \cdot V_i + K, \quad (2.8)$$

де $h\nu$ – квант світла.

Процеси, що протікають у низькотемпературній плазмі, характеризуються нерівноважними концентраціями і різними енергіями (температурами) компонентів. У нерівноважній плазмі різниця енергій одних компонентів від інших (електронів, іонів, молекул) може досягати декількох порядків.

Вода і продукти її дисоціації, водневі і гідроксильні іони, є важливими факторами, що визначають структуру і біологічні властивості живих організмів (Zhang et.al., 2013). Міцність зв'язків між молекулами води обумовлена електричною полярністю її молекул і пояснює специфічне розташування електронів в атомах кисню і водню, що складають молекулу води. Атом кисню поєднує пару своїх електронів з електронами атомів водню шляхом перекривання $1s$ -орбіталей атомів водню з гібридами sp^3 -орбіталей атома кисню. Кожний з утворених при цьому зв'язок має на одну третину іонний і на дві третини ковалентний характер. Методами оптичної спектроскопії і рентгеноструктурного аналізу були точно визначені кути і довжини зв'язків у молекулі води. Середній кут зв'язку $H-O-H$ становить $104,5^\circ$, що незначно відрізняється від величини $109,5^\circ$ – кута, відповідного до ідеального тетраедричного розташування, чотирьох можливих sp^3 -орбіталей атома кисню. Це відхилення від ідеального кута пояснюється прагненням неспарених електронів атомів кисню відштовхувати спарені електрони (середня міжатомна відстань $H-O$ дорівнює $0,965 \text{ \AA}$). Розташування електронів у молекулі води надає їй електронну асиметрію. Більш електронегативний атом кисню прагне притягнути електрони атомів водню, залишаючи водневі ядра оголеними. В результаті кожний із двох атомів водню має частковий позитивний заряд σ^+ , а атом кисню несе частковий негативний заряд σ , локалізований в області неусуспільнених орбіталей. Таким чином, молекула води в цілому, хоч і не має сумарного заряду, являє собою електричний диполь. Ступінь розділення позитивного і негативного зарядів у полярних молекулах характеризується дипольним моментом, мірою якого є здатність молекули орієнтуватися в електричному полі. З огляду на величину дипольного моменту води, було розраховано, що кожний атом водню несе частковий позитивний заряд, який дорівнює приблизно $+0,33 \times 10^{-10}$ електростатичної одиниці, атом кисню –

негативний заряд, що дорівнює приблизно $-0,66 \times 10^{-10}$. При плазмохімічній активації водні розчини і суміші переходять у метастабільний стан, викликаний структурно-енергетичними та електрохімічними змінами під багатофакторною дією плазмового розряду. В результаті рідкі системи протягом періоду релаксації проявляють аномальні властивості в фізико-хімічних перетвореннях. Незважаючи на велику кількість експериментальних даних, що переконливо свідчать про появу аномальних властивостей в обробленій воді, донині не існує єдиної теорії активації води, оскільки нез'ясована сама природа цього явища. Тому й теоретичне вивчення властивостей активованої води перебуває в стадії гіпотез.

У роботі (Пархоменко и др., 1991) надані реакції в рідкій фазі, індуковані низькотемпературною плазмою за понижених тисків. При цьому обговорювалися різні розташування електродів: анод у рідкій фазі; анод і катод у газовій фазі (для реалізації цієї схеми необхідно утворити умови, за яких опір між електродами повинен бути більше опору між катодним електродом і оброблюваною поверхнею); анод розміщується в газовій фазі, а катод – у розчині. Останнє є найбільш перспективним, так як відсутнє розчинення матеріалу анода. Головною особливістю розглянутих систем є поява границі розділення фаз між плазмою і рідким розчином електроліту, що призводить до виникнення нових факторів, пов'язаних з процесами перенесення зарядів. У дослідженні (Черняк, 2005) показано, що простір поблизу межі розділу фаз розчин – газ має властивості, аналогічні катодному простору при реалізації процесів класичного тліючого розряду, і вони ж відіграють роль анода в рідкій фазі. На підставі даного спостереження зроблений висновок про існування біполярного електрода, яким є рідина. На відміну від твердого електрода, з поверхні якого заряджені частинки вибивають електрони, у випадку рідкого електрода заряджені частинки проникають у розчин, взаємодіючи з ним, ініціюючи різні хімічні реакції, внаслідок яких відбувається виділення електронів у газову фазу. При цьому лімітуючими є не процеси, що протікають у газовій фазі, а концентрації електропровідних частинок, які знаходяться в рідкій фазі. Іони, які індуковані з плазми в розчин, рекомбінують з утворенням хімічно активних частинок або накопичуються в

розчині, змінюючи його електропровідність та інші властивості. При вивченні процесів, що відбуваються при електроімпульсній обробці води, був зроблений висновок про існування залежності величини частки об'ємів з упорядкованим розташуванням молекул від енергії електричного імпульсу. Співвідношення між каналами взаємодій істотно залежить від характеристик сольватації перейдених із плазми іонів. Крім того, на межі розділення фаз виникає стрибок потенціалу. За даними різних досліджень величина стрибка не є постійною. При великому падінні потенціалу поблизу поверхні рідкого катода, коли розміри катодної плями малі, в результаті високої щільності енерговиділення формується струмінь пари, що значно змінює властивості плазми (Балабанов и др., 1992). Калориметричні зміни дозволили оцінити основні канали розсіювання енергії, що вкладаються в розряд. З'ясовано, що витрата на нагрівання розчину, його теплові втрати і нагрівання повітря складає менше половини загальної потужності, яка розсіюється розрядом. Залежність катодного падіння напруги від відстані між анодом і межею розділення фаз при різних тисках газу над поверхнею оброблюваного розчину розглянуто в праці (Кочетов, Максимов, 1991). Зміна напруги на 425 В спостерігається на відстані 4×10^{-4} м від оброблюваної поверхні. При цьому автор підкреслює, що вказана величина є постійною для водних розчинів і не залежить від роду атмосфери в зоні реактора і тиску в ній, матеріалу електродів, відстані до поверхні рідини, а також сили струму розряду та якісного складу електроліту. З цим неможливо погодитися, тому нижче будуть наведені результати експериментальних досліджень, що спростовують такий висновок. Плазмохімічні процеси супроводжуються глибокою хімічною перебудовою молекул. Аналіз умов, що сприяють проведенню реакцій і придушенню небажаних побічних перетворень, регулювання і керування ними, базується на дослідженні термодинамічних закономірностей процесів, які вивчаються. Головними питаннями, що при цьому виникають, є термодинамічна ймовірність реакцій у певних умовах і ступінь перетворення вихідної сировини (Кутепов и др., 1997). Відомо, що умовою можливості протікання мимовільного процесу є $\Delta G < 0$, де G – енергія Гіббса. За постійного тиску і зміни температури

(Корыта И. и др., 1997):

$$dG \leq \sum_I^i \mu_i dn_i, \quad (2.9)$$

де n_i – молярна концентрація іона i .

Для реального розчину вираз хімічного потенціалу має вигляд

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (2.10)$$

де a_i – активність, яка пов'язана з концентрацією співвідношенням $a = \gamma \cdot n$,

γ – коефіцієнт активності;

μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал для $a_i = 1$;

R – універсальна газова постійна;

T – температура, К.

Активність і коефіцієнт активності можливо визначити як на основі експериментальних даних (Добош, 1980), так і використовуючи довідкову літературу (Пикаев, Кабакчи, 1982). Для достатньо розбавлених водних розчинів (до концентрації 0,01 моль/л) при 25 °С коефіцієнти активності розраховуються за формулою Дебая-Гюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = 0,509 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I}, \quad (2.11)$$

де z_+ , z_- – заряди дисоційованих іонів сполуки;

I – іонна сила розчину;

$$I = 0,5 \sum n_i \cdot z_i^2, \quad (2.12)$$

де n_i – молярна концентрація іона i .

Для електрохімічних процесів:

$$\Delta G = -nFE, \quad (2.13)$$

де F – постійна Фарадея;

E – ЕДС гальванічного елемента;

n – число електронів.

Особливістю такої системи є те, що процеси рідкого середовища, контактуючого з низькотемпературною плазмою, відбуваються в нерівноважних умо-

вах, які характеризуються високим рівнем енергії електронів, концентрацією заряджених і збуджених частинок, а також радикалів за низької температури газу (Lee, 1991). Режим нерівноважності реалізується за електронною компонентою, що відповідає умовам переважного збудження електронних ступенів вільності молекул при стимулюванні хімічних реакцій у реакційному просторі. Осьовий градієнт термодинамічного потенціалу у стовпі розряду обчислюється із співвідношення

$$E = 1,23 \cdot \frac{k}{l} \cdot \frac{\sqrt{x}}{l_e} \cdot T_e, \quad (2.14)$$

де k – постійна Больцмана;

l – довжина стовпа;

l_e – середня довжина вільного пробігу електронів між пружними зіткненнями;

x – частка енергії електрона, що втрачається при зіткненні з нейтральною частинкою;

T_e – температура електрона.

Використовуючи відомі термодинамічні залежності, можливо визначати вірогідність хімічних перетворень у системі, що розглядається.

2.3. Компоненти плазми в плазмохімічному реакторі. Хімічні реакції атомів, молекул та іонів

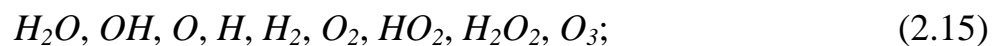
Первинні акти іонізації, дисоціації та дисоціативного прилипання електронів плазми до молекул H_2O (процеси (2.9), (2.11), (2.13)), а також термічна дисоціація і дисоціація через високозбуджені коливальні рівні молекул води в зіткненнях H_2O-H_2O (внаслідок збудження коливань молекул H_2O електронним ударом) приводять до утворення таких іонів, атомів і молекул, як H_2O^+ , OH , H , OH , H , H_2 , що ініціюють ланцюг хімічних іонно-молекулярних реакцій, так що в результаті утворюється велике число нових компонент. Усі компоненти дифундують до стінки – електрода реакційного простору (РП), що омивається во-

дою, і можуть поглинатися. У такий спосіб відбувається процес активації води. При цьому важливо підкреслити, що так можна отримати активовану воду, піддаючи обробці дистильовану воду, тобто воду, яка не вміщує практично жодних домішок, крім розчинених у ній атмосферних газів (така вода знаходиться в контакті з атмосферою), головними з яких є азот і кисень.

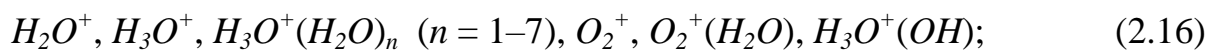
Попередній аналіз, заснований на вивченні великого списку реакцій з реагентами і продуктами, що містять ці елементи, дозволив для умов роботи плазмохімічного реактора провести відбір і включити в модель певні компоненти.

Серед них:

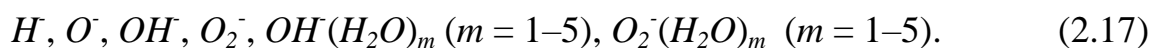
нейтральні атоми і молекули



позитивно заряджені іони



негативно заряджені іони:



У роботі (Сокольский и др., 2004) наводяться списки включених у модель хімічних реакцій, що призводять до утворення і загибелі компонент (2.15) – (2.17). Останні надаються в арреніусівському вигляді

$$k_{ch} = K_C \cdot \left(\frac{T}{300} \right)^\beta \exp \left[- \frac{E_a}{T} \right], \quad (2.18)$$

і виражені за бінарних зіткнень – $\text{см}^3/\text{с}$; за потрійних зіткнень – $\text{см}^6/\text{с}$; і за мономолекулярного розпаданя – $1/\text{с}$,

де K_C – множник; β ;

E_a – параметри, значення констант швидкостей k_{ch} .

Значення констант швидкостей взяті з роботи (Полак и др., 1991). Правда, для бінарних процесів утворення кластерних іонів $H_3O^+(H_2O)_n$, $OH^-(H_2O)_m$ та їх мономолекулярного розпаданя абсолютних значень констант у літературі не знайдено, і тому використані наближені значення, але такі, щоб вони включали експериментально виміряні енергії дисоціації (відриву молекули H_2O від клас-

тера) і давали експериментально виміряні константи рівноваги, надані в авторами (Мак-Ивен, Филлипс, 1978).

Узагальнюючи перелік хімічних реакцій, які беруть участь у хімічних перетвореннях як результат плазмової активації води, зазначимо, що їх можливо подати в такому вигляді:

- ❖ реакції з H_2O , OH , O , H , H_2 , O_2 ; HO_2 ; H_2O_2 ; O_3 ; мономолекулярні реакції розпадання іонів H_3O^+ ;

- ❖ хімічні реакції для негативних іонів O_2^- , H , O^- , O_2^- ; мономолекулярні реакції розпадання іонів O_2^- , H , O^- , O_2^- , OH ;

- ❖ реакції вивільнення електрона O_2^- , H , O^- , O_2^- , OH ;

- ❖ іон-іонна рекомбінація;

- ❖ процеси зіткнень електронів з малими складовими;

- ❖ хімічні реакції коливально-збуджених молекул H_2O ;

- ❖ хімічні реакції, зв'язані з релаксацією коливальної енергії H_2O .

Процеси взаємної нейтралізації іонів



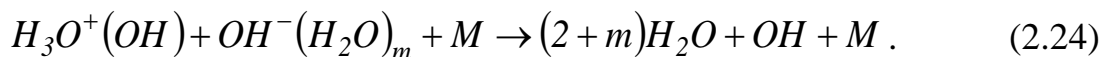
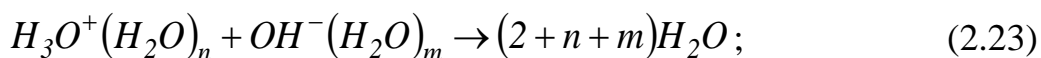
мають великі константи швидкості внаслідок великого кулонівського перетину зіткнення. На жаль, ці константи, а також нейтральні продукти рекомбінації для більшості з досліджуваних нами процесів невідомі. З цієї причини для констант швидкостей k_{irec} всіх процесів іон-іонної рекомбінації при бінарних і потрійних зіткненнях були прийняті однакові, запропоновані дослідниками (Capitelli et al., 2000) значення, рівні відповідно

$$k_{irec} \text{ (см}^3\text{/с)} \approx 10^{-7} \left(\frac{300}{T} \right)^{0.5} , \quad (2.21)$$

або

$$k_{irec} \text{ (см}^6\text{/с)} \approx 10^{-25} \left(\frac{300}{T} \right)^{2.5} , \quad (2.22)$$

а за продукти реакцій (1.19), (1.20) прийняли стабільні двох- або трьохатомні молекули і додатково (за необхідністю) атомарний або молекулярний радикал. Наприклад, маємо процеси:



Аналогічно формулам (2.23), (2.24) легко можуть бути записані й інші конкретні реакції іон-іонної рекомбінації за участі іонів із списків (2.16) та (2.17). Зазначимо, що в моделі і у формулах (2.21), (2.22) прийнята, зазвичай, температура іонів, яка дорівнює температурі газу T . Крім процесів зіткнення плазмових електронів з молекулами води, що є головною компонентою газової фази реакційного простору, в об'ємі РП відбуваються також зіткнення цих електронів з малими складовими – атомами, молекулами, іонами. У деяких випадках такі зіткнення можуть істотно впливати на концентрації цих та інших (утворених у результаті зіткнень) компонент, і у тому числі на концентрацію самих електронів. Більш важливими для умов роботи плазмохімічного реактора вважаються процеси дисоціативної рекомбінації і прилипання електронів.

Константи швидкостей k_{drec} і k_{att} ($\text{см}^3/\text{с}$) взяті в основному з роботи; температура електронів T_e в цій формулі для k_{drec} виражена в градусах К.

Як видно зі списку реакцій, представлених авторами, до моделі включені ендотермічні реакції з надто великими енергіями активації E_a (Сокольский и др., 2004). Існує, однак, ще один канал подолання активаційного бар'єра ендотермічних реакцій – через високозбуджені коливальні стани молекул-реагентів. Тут особливо цікавими для вивчення є ендотермічні реакції за участі молекул-реагентів H_2O . Це зумовлено тим, що значна частка електричної енергії розряду внаслідок непружних зіткнень плазмових електронів з молекулами H_2O йде на збудження їх коливальних ступенів вільності. Так, за температури електронів $T_e \approx 0,5 - 1,5$ еВ у розряді в парах води приблизно 60–80 % від енергії розряду першочергово надходить у коливання H_2O . Тому зрозуміло, що дуже перспективним для отримання нового хімічного продукту був би режим, за якого ця

енергія використовувалась у подоланні активаційного бар'єра реакцій і, відповідно, в їх прискоренні. Це виявляється можливим, якщо в розряді в робочому режимі запас коливальної енергії молекул H_2O підтримується нерівноважним, а саме, перевищуючим (за рахунок, передусім, збудження коливань електронним ударом) його рівноважне значення, відповідне температурі газу T . У цьому випадку константи швидкостей ендотермічних реакцій з молекулами-реагентами H_2O збільшуються. Для кількісного описання збільшення констант швидкостей цих реакцій, в умовах нерівноважного запасу коливальної енергії молекул H_2O , використана модель гармонічних осциляторів для нормальних коливальних мод H_2O в запропонованні більш швидкими вважати (серед різних процесів, що міняють заселеність коливальних рівнів) процеси коливально-коливального енергообміну (VV' - процеси). Така модель є виправданою для умов у РП і дає можливість описати нерівноважний запас коливальної енергії в H_2O невеликим числом зручних параметрів: коливальними температурами T_n коливальних мод « n » (у молекулі H_2O три такі моди). Для описання вкладу коливальної енергії молекул-реагентів у подолання активаційного бар'єра реакції скористаємося також двома моделями. Для реакції дисоціації будемо використовувати загальноприйнятту модель переважної дисоціації з коливальних рівнів у межі дисоціації, а для останніх реакцій заміщення або обміну – відому евристичну α -модель (Boyarчук, Karelin, 1997). У цьому випадку збільшення констант швидкостей реакцій в умовах нерівноважного запасу коливальної енергії, коли коливальні температури $T_n \geq T$, описуються додатковими множниками $\Phi(T_n, T)$ до рівноважних констант. Ці множники мають такий вигляд:

для реакції дисоціації

$$\Phi(T_n, T) \approx \frac{\prod_{j=1}^3 Q_j(T)}{\prod_{j=1}^3 Q_j(T_j)} \exp \left\{ -E^* \left(\frac{3}{\sum_j kT_j} - \frac{1}{kT} \right) \right\}; \quad (2.25)$$

для реакцій заміщення або обміну

$$\Phi(T_n, T) \approx \frac{\prod_{j=1}^3 Q_j(T)}{\prod_{j=1}^3 Q_j(T_j)} \prod_{j=1}^3 Z_j(\alpha_j, T_j, T), \quad (2.26)$$

де функції $Z_j(\alpha_j, T_j, T)$ визначаються виразом

$$Z_j(\alpha_j, T_j, T) \approx \left[\frac{\exp\left(-\frac{E_a}{\alpha_j k T_j}\right) - \exp\left(-\frac{E_a}{k T}\right)}{\exp\left(\frac{\alpha_j \theta_j}{T} - \frac{\theta_j}{T_j}\right) - 1} + \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{\alpha_j k T_j}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_j}{T_j}\right)} \right] \times \\ \times \left[\frac{\exp\left(-\frac{E_a}{\alpha_j k T}\right) - \exp\left(-\frac{E_a}{k T}\right)}{\exp\left(\frac{\alpha_j \theta_j}{T} - \frac{\theta_j}{T}\right) - 1} + \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{\alpha_j k T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_j}{T}\right)} \right]^{-1} \quad (2.27)$$

У формулах (1.25), (1.26)

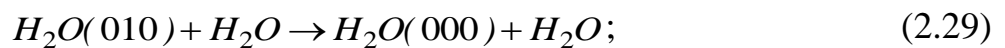
$$Q_j(T_j) = g_j \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_j}{T_j}\right) \right]$$

є коливальна статсума моди j при температурі T_j ; θ_j – характеристична температура коливань моди j (тобто енергія її коливального кванта в К); E_a – енергія активації реакції, що вивчається; E^* – деяке значення коливальної енергії, при перевищенні якого відбувається перемішування коливальних станів і перехід до квазіконтиніуму коливального спектра. Величина $E^* \leq D$ (де D – енергія дисоціації молекули) і її практично неможливо точно визначити. Тому для простоти в розрахунках $E^* \approx D$. У формулі (2.27) параметр α_j характеризує ефективність коливальної енергії моди j в подоланні активаційного бар'єру реакції. Його конкретне значення встановлюється часткою ξ_j від загальної енергії, що виділяється в екзотермічній реакції (оберненою до дослідної ендотермічної реакції) і надходить у моду j . Звична частка $\xi_j < 0,3$ і тоді для α_j маємо

$$\alpha_j \approx 1 - \frac{1}{\xi_j} \frac{kT}{E_a} \quad (2.28)$$

При виведенні виразу (2.22) передбачалося також, що $kT < \xi_j E_a$. Формула (2.22) використана для знаходження α_j , прийнявши типові значення $\xi_j \approx 0,1$ (дійсні величини ξ_j невідомі). Легко бачити із (2.25), (2.26), що при рівновазі, коли $T_j = T$, множники $\Phi(T_j, T) = 1$, тобто ефект прискорення реакції відсутній.

Енергія, що надходить у коливання молекул H_2O переважно в зіткненнях з електронами, лише частково може йти на подолання енергетичного бар'єра ендотермічних реакцій, обговорюваних вище. Зазвичай же до головних каналів релаксації її в коливальних модах належать процеси обміну енергії між модами (VV' - процеси) і перехід енергії на поступальні ступені вільності (VT - процеси). Для молекули H_2O моди (00ν) і $(\nu 00)$ зазвичай знаходяться в квазірівновазі (внаслідок великої швидкості енергообміну між ними) і основним каналом релаксації енергії цих мод є обмін енергією з деформаційною модою $(0\nu 0)$. Взагалі ж, релаксація коливальної енергії всіх мод на поступальні ступені вільності здійснюється в основному через VT – процеси за участі деформаційної моди $(0\nu 0)$. Константа швидкості $k(010)$ такого процесу через нижній коливальний рівень (010) у зіткненнях з H_2O



визначена експериментально та апроксимується виразом (Королев, Месяц, 1991)

$$k(010) \approx 9,6 \cdot 10^{-6} \left(\frac{T}{300} \right) \exp \left\{ -\frac{228,2}{T^{1/3}} + \frac{930,5}{T^{2/3}} \right\}. \quad (2.30)$$

Тут $k(010)$ виражена в $\text{см}^3/\text{с}$; температура газу – в К.

Побудова математичної моделі, яка була б адекватною результатам експериментальних досліджень, є важкою задачею, яка ускладнюється тим, що процес контактної дії плазмового розряду супроводжується взаємодією в об'ємі рідини з короткоживучими частинками, іонами, радикалами і т.п. Ґрунтуючись на результатах досліджень обробки води і літературних даних з математичного

моделювання (Полак и др., 1984; Князев, 2003), у систему, що розглядається, були включені нейтральні молекули та іони, утворення яких відображає основні ефекти сольватації та іонізації внаслідок контактної дії нерівноважної плазми на поверхню води.

Можливість здійснення процесів, що протікають у системі рідина – газ, у вигляді єдиної системи, постійність напруг у широкому діапазоні щільності струму, а також той факт, що при існуючому діапазоні змін температур, швидкості реакцій істотно не змінюються – дозволяється застосовувати деякі залежності, що описують імпульсний радіоліз.

Проста модель хімічної кінетики відповідає процесу замкнутої однорідної системи, всі точки якої характеризуються однаковими температурою, тиском, концентраціями речовин і інтенсивністю випромінювання. Передбачається, що реакції йдуть тільки в об'ємі рідини.

Незалежна перемінна в розглянутій моделі – час (τ). Контрольовані параметри: температура, кількість енергії, підведеної до системи. Процес у цілому розглядається як сума елементарних реакцій.

Відстежити проміжні стадії процесу фактично не можливо внаслідок складності діагностичної апаратури, великої кількості проміжних сполук, швидкість формування яких надто висока. Очевидним фактором є відсутність надійних даних про константи швидкостей хімічних процесів і тому в таких випадках фігурантом є гіпотетичний механізм хімічних перетворень з прогнозованим виходом цільових продуктів.

Розв'язанню подібного роду кінетичних задач присвячено багато наукових досліджень, серед яких виділяються праці Полака Л.С., Гольденберга М.Я. та інших (1984). В них основою кінетичної моделі є системи звичайних диференціальних рівнянь (ЗДУ) зі заданими початковими умовами, що дають у сукупності результат у вигляді розподілення стабільних молекул реагуючих компонентів в об'ємі реакційного простору.

Відповідно до постулату хімічної кінетики швидкість реакції пропорційна концентраціям частинок, що беруть участь в елементарному акті хіміч-

ної взаємодії. При заданому механізмі процесу, з урахуванням незалежності елементарних стадій, будується система звичайних диференціальних рівнянь, яка описує зміну концентрацій всіх речовин з плином часу. Експериментальні дослідження процесу активації дистильованої води показали, що температуру можливо вважати постійною в період часу $\tau = 0-3 \times 10^2$ с; отже, константи швидкості реакцій на цих ділянках практично є постійними.

При складанні моделі враховували, що процес контактної дії на рідину містить поєднання трьох ефектів: УФ-випромінювання, яке сприяє утворенню гідратованих електронів, що мають високу реакційну здатність; хімічних перетворень на поверхні розділу фаз газ-рідина, викликаних масопереносом заряджених частинок із зони розряду; електрохімічних процесів, що протікають у шарі рідини, і для яких електрохімічна стадія, на відміну від традиційних процесів технічної електрохімії, протікає в більш сприятливих умовах за рахунок зниження дифузійних обмежень і внаслідок цього при менших значеннях енергії активації.

Беручи до уваги, що відомості про константи швидкості хімічних реакцій у літературі (Коробов, 2004) інколи носять розрізнений характер, проводили оцінку деяких із них на підставі обговорення термодинамічних характеристик і констант рівноваги (табл. 2.4).

У табл. 2.5 наведено плазмохімічні виходи окремих компонентів реакційного середовища, прийняті до уваги під час розрахунку кінетичних залежностей розподілення концентрацій реагуючих компонентів у процесі плазмової обробки водяного середовища.

Катодні процеси електрохімічного виділення водню, протікають відповідно до реакції



Даний процес залежить тільки від сили струму процесу і характеристики електрода, і визначається за законом Фарадея.

Фотохімічна дія УФ випромінювання на процес активації проявлялась у розкладанні пероксиду водню на активні радикали.



Таблиця 2.4. Реакції, які враховані при розрахунку концентраційних залежностей у процесі плазмохімічної обробки хімічно чистої води

№ пп.	Реакція	Константа швидкості при 25 °С
1.	$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	$k_1=3,6 \cdot 10^7$
2.	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$k_2=5 \cdot 10^7^*$
3.	$OH + O_2^- \rightarrow O_2 + OH$	$k_3=1,0 \cdot 10^{10^*}$
4.	$H + O_2 \rightarrow H_2O$	$k_4=1,2 \cdot 10^{10^*}$
5.	$H + O_2^- \rightarrow HO_2^-$	$k_5=2,0 \cdot 10^{10}$
6.	$e_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^-$	$k_6=1,9 \cdot 10^{10}$
7.	$e_{aq} + H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	$k_7=1,2 \cdot 10^{10}$
8.	$e_{aq} + O_2^- \xrightarrow{(H_2O)} OH + OH$	$k_8=1,3 \cdot 10^{10}$
9.	$e_{aq} + H^+ \rightarrow H$	$k_9=2,2 \cdot 10^{10}$
10.	$e_{aq} + H_2O \rightarrow H + OH$	$k_{10}=2,2 \cdot 10^{10}$
11.	$e_{aq} + H_2O \rightarrow O^- + OH$	$k_{11}=3,5 \cdot 10^9$
12.	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	$k_{12}=8,0 \cdot 10^9$
13.	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$k_{13}=1,2 \cdot 10^{10}$
14.	$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2$	$k_{14}=2,0 \cdot 10^{10}$
15.	$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$	$k_{15}=9,0 \cdot 10^7$
16.	$H + OH \rightarrow e_{aq} + H_2O$	$k_{16}=2,1 \cdot 10^7$
17.	$HO_2 + O_2^- \rightarrow O_2 + HO_2^-$	$k_{17}=8,9 \cdot 10^7$
18.	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{18}=2,0 \cdot 10^6$
19.	$H^+ + O_2^- \rightarrow HO_2$	$k_{19}=5,1 \cdot 10^{10}$
20.	$HO_2 \rightarrow H^+ + O_2^-$	$k_{20}=7,0 \cdot 10^5$
21.	$H^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	$k_{21}=1,58 \cdot 10^{10}$
22.	$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2$	$k_{22}=3,6 \cdot 10^{-2^*}$
23.	$OH + OH \rightarrow H_2O + O^-$	$k_{23}=1,2 \cdot 10^{10}$
24.	$O^- + H_2O \rightarrow OH + OH$	$k_{24}=1,7 \cdot 10^6$
25.	$H^+ + OH \rightarrow H_2O$	$k_{25}=1,4 \cdot 10^{11}$
26.	$H_2O \rightarrow H^+ + OH$	$k_{26}=2,6 \cdot 10^{-5}$
27.	$H + OH \rightarrow H_2O$	$k_{27}=2,0 \cdot 10^{10}$
28.	$H + H \rightarrow H_2$	$k_{28}=1,0 \cdot 10^{10}$
29.	$e_{aq} + H \xrightarrow{(H_2O)} H_2 + OH$	$k_{29}=2,5 \cdot 10^{10}$
30.	$e_{aq} + e_{aq} \xrightarrow{(H_2O)} H_2 + 2OH$	$k_{30}=5,0 \cdot 10^9$
31.	$e_{aq} + OH \rightarrow OH$	$k_{31}=3,0 \cdot 10^{10}$
32.	$O^- + O_2 \rightarrow O_2^-$	$k_{32}=3,0 \cdot 10^9$
33.	$O^- + H_2 \rightarrow H + OH$	$k_{33}=8,0 \cdot 10^9$
34.	$O^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2^-$	$k_{34}=2,0 \cdot 10^8$
35.	$OH + HO_2^- \rightarrow HO_2 + OH$	$k_{35}=5,0 \cdot 10^9$
36.	$HO_2^- + O^- \rightarrow OH + O_2^-$	$k_{36}=8,0 \cdot 10^8$
37.	$O_2^- + H_2O_2 \rightarrow O_3^- + O_2 + H_2O$	$k_{37}=1,6 \cdot 10^6$
38.	$O_3^- + HO_2^- \rightarrow O_2^- + O_2 + OH$	$k_{38}=8,9 \cdot 10^5$

Таблиця 2.5. Плазмохімічні виходи, використані в розрахунку концентраційних залежностей у процесі обробки води

Компонент	e_{aq}	H	H^+	OH	H_2	OH	HO_2^-	HO_2	H_2O_2	O_2^-	O_2
Первинний вихід, (молекул / 100 еВ), G	2,5	0,6	2,6	2,55	0,4	0,5	–	–	0,7	–	–

де $h\nu$ – квант світла, що має достатньо енергії для руйнування пероксидного з'єднання.

Кількість таких частинок визначається згідно зі законом фотохімічної еквівалентності як

$$C_p = \gamma_0 \cdot C_\phi = E / h\nu, \quad (2.33)$$

де E – кількість поглиненої світлової енергії;

C_ϕ – число поглинутих квантів;

C_p – число молекул, які прореагували ;

γ_0 – квантовий вихід речовини.

Вплив УФ випромінювання на воду враховували в плазмохімічних виходах, наданих у табл. 2.4.

Система рівнянь, що враховує всі перелічені процеси, надана нижче

$$\frac{dy}{dt} = F_i(y_1, y_2, \dots, y_N, \tau); \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (2.34)$$

де N – число учасників реакції;

y_i – їх концентрації.

$$F_i = P(\tau) \cdot a \cdot \left(\sum_{\alpha} c_{i\alpha} \cdot g_{i\alpha} \cdot y_{1\alpha} \right) + \left(\sum_p c_{i\beta} \cdot k_{\beta} \cdot y_{1\beta} \right) + \left(\sum_p c_{i\gamma} \cdot k_{\gamma} \cdot y_{1\gamma} \cdot y_{2\gamma} \right) + \left(\sum_{\Delta} c_{\Delta} \cdot f_{i\Delta} \right) + P(\tau) \cdot b \cdot \left(\sum_F c_F \cdot y_{1F} \cdot y_{2F} \right), \quad (2.35)$$

де $P(\tau)$ – кількість енергії, що витрачається на обробку води;

τ – анодна напруга;

U_n – напруга на поверхні розділення фаз газ–рідина, знайдені в результаті зондових вимірювань;

η – коефіцієнт, що враховує втрати;

I_a – сила струму процесу;

a – частка енергії, що витрачається на плазмохімічні процеси;

b – частка енергії, що припадає на УФ-випромінювання;

$\alpha, \beta, \gamma, \Delta$ – коефіцієнти указують на плазмохімічні реакції 1-го порядку, хімічні реакції 1-го порядку, хімічні реакції 2-го порядку, електрохімічні та фотохімічні реакції відповідно;

$C_{i\alpha}, C_{i\beta}, C_{i\gamma}, C_{i\Delta}, C_{iF}$ – множники, що враховують число взаємодіючих частинок;

$g_a = G_a / y_{1a}^0$ – константа швидкості для радіаційних реакцій;

y_{1a}^0 – початкова концентрація речовини;

k – константи швидкостей відповідних реакцій;

y – текучі концентрації речовин;

$f_{i\Delta}$ – вихід за законом Фарадея: $f_{i\Delta} = I_a \cdot At / (z \cdot F)$,

де A_t – коефіцієнт, що враховує вплив матеріалу електрода;

z – кількість електронів, що беруть участь у реакції;

F – число Фарадея.

Враховуючи жорсткість даної системи, що полягає у великому розкиданні значень коефіцієнтів при перемінних, використання для рішення даної системи методів Ейлера і Рунге-Куты не є доцільним із-за тривалості розрахунків.

Метод Розенброка (Пивоваров, Сергеева, 1999), спеціально призначений для розв'язання «жорстких» систем, дозволяє вирішувати подібні системи з достатнім ступенем точності при значно менших витратах часу.

Використання наданої моделі дає можливість врахувати вклад кожної конкретної реакції у виходи продуктів реакції, що дозволяє аналізувати процеси, які відбуваються, без виконання додаткових досліджень, не потребують застосування спеціального дорогого обладнання та реактивів. Найбільший інтерес має процес накопичення заряджених частинок у дистилаті, які проявляються у вигляді зростання сили струму процесу. Згідно з отриманими експериментальними даними, його зростання спостерігається при обробці дистилату про-

тягом перших 3×10^2 с. Запропонована математична модель дозволяє виявити механізм процесу, який приводить до зростання провідності стовпа розряду, що в свою чергу дозволить оптимізувати процес активації води. Конкретні приклади, наведені в праці (Пивоваров, Сергеева, 1999), аналіз різних математичних моделей демонструють високу ефективність систем *MATHCAD* і *MAPLE* при рішенні прямої та зворотної кінетичних задач. При цьому в багатьох випадках немає необхідності у використанні спеціалізованого програмного забезпечення, призначеного для кінетичних розрахунків.

Важливим етапом розрахунку є вибір початкових наближень для обчислюваних констант швидкостей окремих стадій хімічної реакції. У *MATHCAD PROFESSIONAL* реалізовані методи Булиш-Стойєра і Розенброка. При цьому в першому з них кількість рівнянь обмежена. Нами розглянуто розв'язок прямої кінетичної задачі з використанням методу Розенброка для підтвердження адекватності розрахункових і експериментальних даних процесу хімічних перетворень у водному розчині.

З цією метою задаємось граничними умовами: на вході силою струму, напругою, тиском у системі, початковими концентраціями реагуючих компонентів. На виході: кінцеві концентрації продуктів реакцій, виражені в молях на одиницю об'єму.

Складовою частиною розрахунків є визначена кількість енергії, підведеної до системи

$$P_p = U_a \cdot I_a \cdot K_p / N_a, \quad (2.36)$$

де U_a – напруга на аноді;

I_a – сила струму;

$K_p = 0,2422 \times 10^{18}$ – коефіцієнт переведення Дж в електрон-Вольти;

N_a – число Авогадро.

Кількість енергії, що витрачається на плазмохімічні процеси і фотоліз, P_l , P_f , відповідно,

$$P_l = P_p \cdot a / V, \quad (2.37)$$

де a – частка енергії, що витрачається на плазмохімічні процеси;

V – об'єм реакційного простору.

$$P_{\text{ф}} = P_p \cdot b / (V \cdot c), \quad (2.38)$$

де b – частка енергії, що доводиться на УФ-випромінювання;

c – коефіцієнт, що враховує частку поглинених квантів.

Алгоритм кроків з реалізації програми. Задаємо матрицю кодів компонентів хімічних реакцій, що складаються з механізму системи і початкових концентрації Y_i компонентів: $Y_i = 55,4$. Інші за умовчужанням вважаються рівними нулю. Вектор правих частин диференціальних рівнянь надамо у вигляді матриці $vDf(y,t)$. При задаванні правих частин диференціальних рівнянь виконаємо умову позитивності концентрацій, вибираючи максимальне значення між нулем і отриманим значенням. При задаванні матриці Якобі враховуємо обмеження *MATHCAD PROFESSIONAL* на введення вручну матриці, що містить понад 100 елементів, для чого об'єднаємо в одну декілька матриць за допомоги функції *Augment*. Наприклад:

$$J(t,y) := \text{augment}(vDf(y,t), J_1(t,y), J_2(t,y), J_3(t,y)). \quad (2.39)$$

Точність задаємо Використовуючи функцію стандартної *TOL*, задаємо точність. Результат наведений у вигляді матриці *MT*, значення якої отримуємо за допомогою функції *Stiffn* ($Y, x_1, x_2, npoints, D, J$), де $x_1 = 0$, $x_2 = 1200$ – початковий і кінцевий моменти часу, $npoints = 4000$ – кількість кроків

$$MT := \text{Stiffn}(vY, 0, 400, 4000, vDf, J). \quad (2.40)$$

Для кращої наочності результати надані в графічній формі безпосередньо в *MATHCAD* (рис. 2.3–2.6). Результати розрахунків дають можливість оцінити адекватність наданої моделі шляхом порівняння розрахункових і експериментальних даних, відстежити вплив зміни концентрацій проміжних сполук на виході продуктів реакції протягом усього періоду плазмової обробки дистилляту, а також вклад кожного з спостережуваних ефектів у процес активації. Розмір середньоквадратичного відхилення за тривалості обробки 3×10^2 с не перевищив $0,03 \times 10^{-3}$; коефіцієнт кореляції дорівнював 0,9.

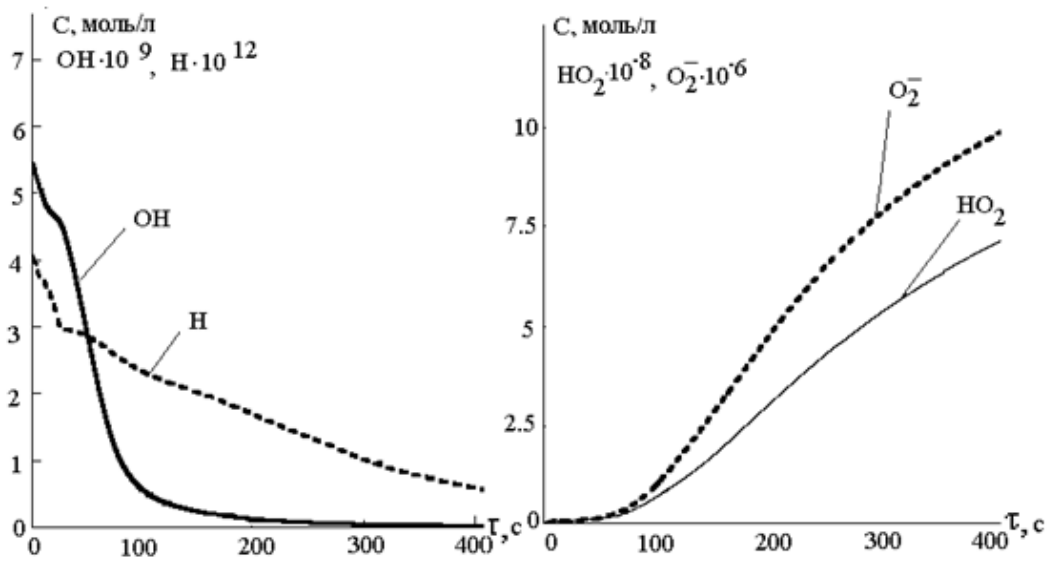


Рис. 2.3. Зміни концентрацій радикалів H , OH , O_2^- , HO_2 у процесі плазмової обробки хімічно чистої води

Кінетичні залежності дозволяють оцінити характер змін заряджених частинок під час обробки. Подальший аналіз отриманих результатів свідчить про адекватність розрахункових і експериментальних даних.

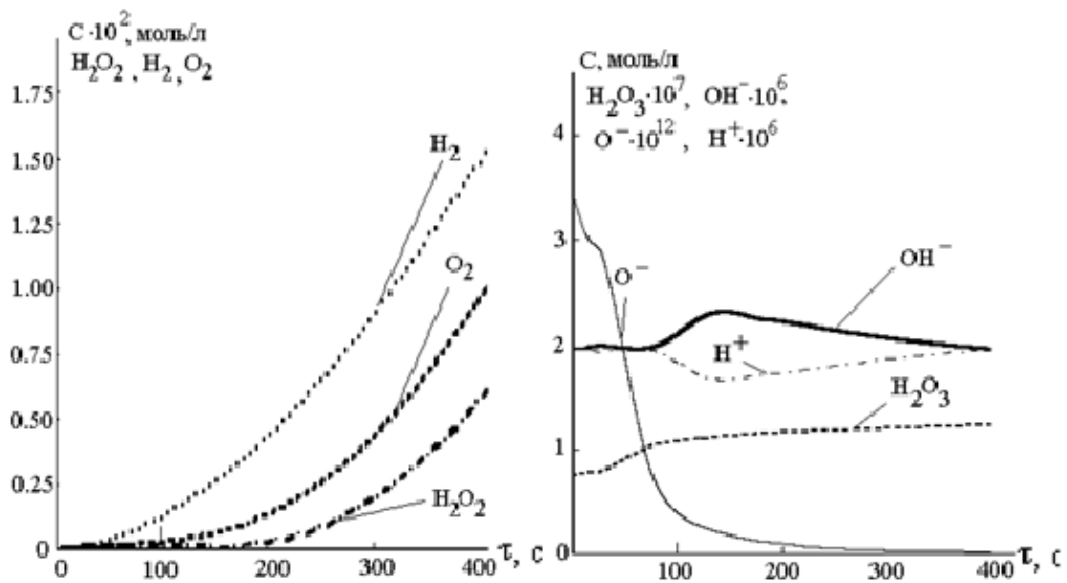


Рис. 2.4. Зміна концентрацій продуктів реакції H_2 , O_2 , H_2O_2 , H_2O_3 та іонів O^- , H^+ , OH^- у процесі обробки хімічно чистої води

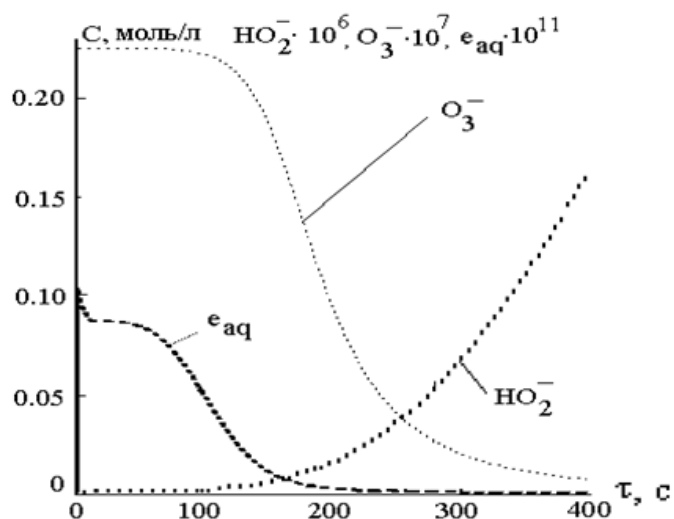


Рис. 2.5. Зміна концентрацій гідратованих електронів e_{aq}^- і радикалів O_3^- , HO_2^- під час обробки хімічно чистої води

Відтак встановлено, що хімічно нейтральне середовище, яким є хімічно чиста вода (дистилят), чутливо реагує на дію плазмового розряду на поверхні розподілу фаз.

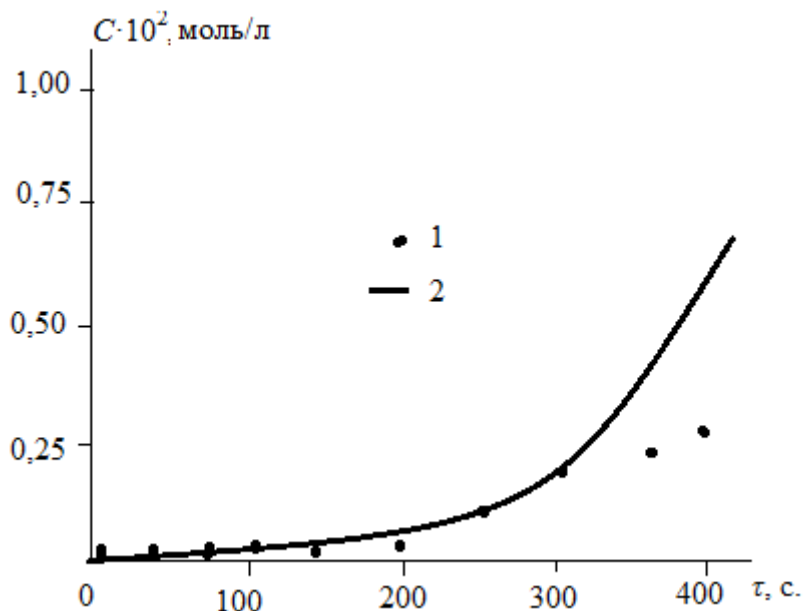


Рис. 2.6. Зіставлення експериментальних і розрахункових кінетичних кривих накопичення пероксиду в хімічно чистій воді:

1 – експериментальні дані; 2 – розрахункові дані

У результаті енергетичного збудження змінюються характер і розмір енергії зв'язків молекул, що призводить до утворення нових частинок і радикалів. Унаслідок короткого терміну життя даних компонентів їх експериментальне визначення є надто ускладненим. Розрахунковим шляхом довелося встановити тривалість їх стабільного існування. З'ясовано, що під час обробки утворюються надперекисні сполуки, період піврозпаду яких доводять автори (Черняєва и др., 1963), за кімнатної температури становить декілька секунд. Їх присутність у розчині, хоч і в незначних концентраціях, сприяє інтенсивному утворенню активних частинок, які, ймовірно, є основними носіями властивостей активованої контактної плазми води.

Отримані залежності дозволяють оголосити частинки, які спочатку в даний момент часу визначають вихід пероксидних сполук. Так, у початковий момент часу утворення пероксидних сполук обумовлено наявністю *ОН*-радикалів. Далі, в результаті зниження їх концентрацій, формування пероксиду обумовлено наявністю *НО₂* і *НО₂⁻*. При розгляданні вкладів спостережуваних ефектів з'ясовано, що вклад кожного з них приблизно на два порядки нижчий, ніж при їх синергетичній дії. За допомогою наданої моделі з'ясоване відсоткове розподілення енергії, що витрачається на різні хімічні процеси. Так, на частку плазмохімічних процесів припадає, залежно від параметрів обробки, 10–20 %, на частку УФ-випромінювання витрачається 5–20 %, а остання енергія надсилається на електрохімічні, дифузійні і масообмінні процеси. Із розрахунків маємо, що зі збільшенням потужності енергетичного впливу істотні обмеження встановлені температурними характеристиками рідини при розрядженні. Згідно з ними визначено оптимальний час протікання процесу.

Детальний аналіз результатів розрахунку кінетичних характеристик хімічних перетворень у воді і водних розчинах під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми виконаний у наступних працях (Пивоваров, Сергеева, Дубовик, 2009; Пивоваров, Сергеева, Овчаренко, 2009). Однак всі вони підтверджують головну тезу: незважаючи на складність досліджуваних процесів, у водних розчинах, унаслідок рекомбінаційних процесів, утворюються ста-

більші атоми і молекули, що суттєво впливають на формування особливої структури цих розчинів і на зміну їх фізико-хімічних властивостей, відповідно.

2.4. Термодинамічний аналіз накопичення поліоксиду водню

Обробка води плазмохімічним методом базується на здійсненні плазмового розряду в парах води над поверхнею рідкої фази. Основну роль у фізико-хімічних перетвореннях займають процеси, в яких беруть участь плазмові електрони. За рахунок процесів іонізації, дисоціації і дисоціативного прилипання електронів плазми до молекул води, термічної дисоціації і дисоціації через збуджені коливальні рівні молекул води в зіткненнях $H_2O - H_2O$ утворюються такі іони, атоми і молекули, як H_2O^+ , OH , H , H^+ , H_2 , що ініціюють ряд хімічних іонно-молекулярних реакцій, внаслідок яких утворюється велика кількість нових компонентів. Такі елементи, як уже згадувалося, дифундують до стінки – електроду реакційного простору, що омивається водою, і можуть поглинатися, обумовлюючи процес активації води. Під час активації води нерівноважною плазмою за рахунок дипольного моменту та підведення високої напруги до системи відбувається часткова переорієнтація молекул (Райцимринг, Цветков, 1980).

На першому етапі дії контактної нерівноважної плазми спостерігається реакція утворення іонів, збуджених молекул води і вторинних електронів:



Після зіткнення частинки зникають згідно з такими реакціями:

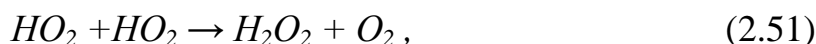


Початкова концентрація таких частинок у воді достатньо висока, тому з високою ймовірністю протікають реакції рекомбінації радикалів з утворенням продуктів активації:



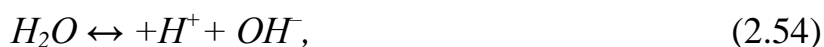
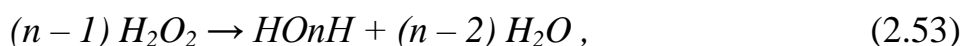
У подальшому мають місце радикал-реакції, які приводять до ланцюгового механізму розкладу води і формування пероксидних й надпероксидних сполук.

Утворені під дією контактної нерівноважної плазми гідроперекисні радикали особливо інтенсивно виникають у воді, що містить розчинений кисень. У свою чергу гідроперекисний радикал сприяє утворенню кисню:



Пероксид водню, що накопичується в ході хімічних перетворень, схильний до полімеризації з утворенням поліоксидів водню.

У загальному випадку процес можна описати таким сумарним рівнянням:



З використанням термодинамічного підходу була проведена оцінка ймовірності реалізації різних маршрутів процесу утворення пероксиду водню і його полімерних сполук.

Тепловий ефект реакцій розраховували з огляду на теплоту утворення при стандартній термодинамічній температурі 298 К

$$\Delta H^\circ = \sum (v_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{прод.}} - \sum (v_i \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{реаг.}} \quad (2.59)$$

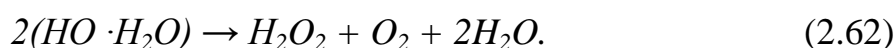
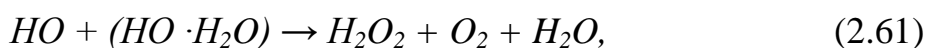
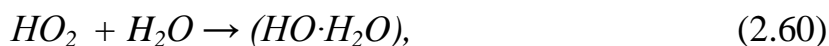
Під час розрахунку вільної енергії Гіббса були використані відповідні величини для продуктів реакції і вихідних речовин. За відсутності цих даних розрахунки енергії Гіббса для ряду речовин були виконані з використанням значень ентальпії та ентропії утворення.

Термодинамічні дані для реакцій синтезу пероксиду водню наведені в табл. 2.6.

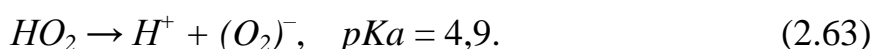
Таблиця 2.6. Тепловий ефект і вільна енергія Гіббса реакцій утворення пероксиду водню при температурі 298 К

Реакція	ΔH° , кДж/моль	ΔG° , кДж/моль
$\cdot OH + OH \rightarrow H_2O_2$	-262,4	-188,8
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	-208,8	-165,6
$HO_2 + H \rightarrow H_2O_2$	-416,3	-363,3

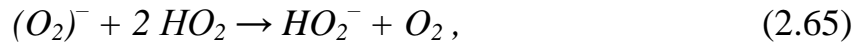
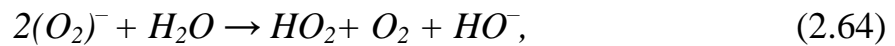
З отриманих термодинамічних даних видно, що реакції, які протікають, є екзотермічними з мінімальним виділенням тепла (табл.2.6). Негативні значення енергій Гіббса вказують на можливість самовільного утворення пероксиду водню. Разом з тим, за даними долідників, основним реагентом, що бере участь у формуванні пероксиду водню, вважається гідродіоксил-радикал (Y.B. Xie, C.-J. Liu, 2008). Цей радикал утворює комплекс з водою, що полегшує процес утворення пероксиду водню:



Гідродіоксил-радикал має властивості слабкої кислоти і утворює при дисоціації супероксид іон-радикал:



При підвищенні pH даний іон-радикал вступає в хімічні перетворення з утворенням у результаті пероксиду водню:



За значеннями константи дисоціації HO_2 розраховано розподілення молекулярних та іонних форм радикалів за різних значень pH розчинів (рис. 2.7).

Як видно з отриманих даних, до $pH = 4$ превалюючою формою радикалів є HO_2 (не менше 90 %) і основний внесок в утворення гідроген пероксиду направляють реакції (1.20) – (1.22). При $pH > 6$ ситуація істотно змінюється. У цьому випадку переважає іонна форма радикалів $O_2^{\cdot -}$ і протікають реакції (1.24) – (1.26). У діапазоні pH між 4 та 6 кількостями молекулярної та іонної форм радикалів порівнянні і можуть одночасно реалізовуватися обидва механізми формування гідроген пероксиду. На підставі термодинамічних даних, були розраховані теплові ефекти реакцій утворення поліоксидів водню (Levanova et.al., 2016), а для оцінки ймовірності їх перебігу – вільні енергії Гіббса (табл. 2.7).

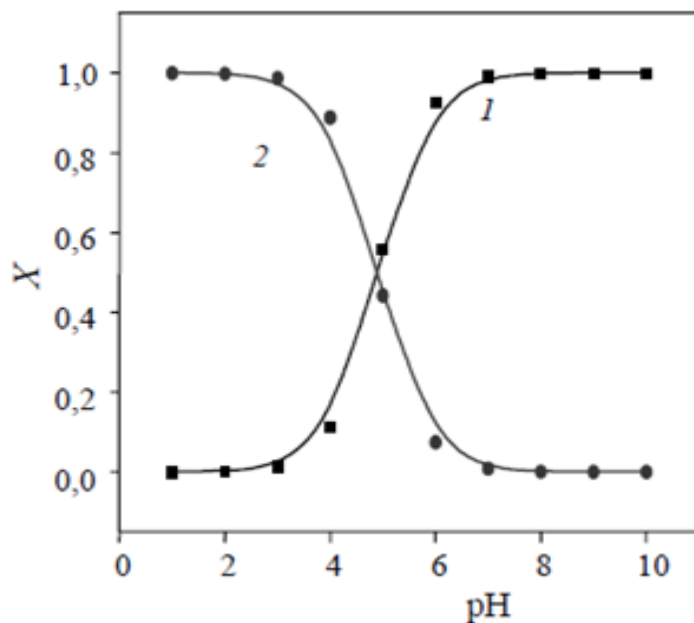


Рис. 2.7. Розподіл іонної $O_2^{\cdot -}$ (1) та молекулярної HO_2 (2) форм радикалів X за різних значень pH розчинів

Як свідчать дані, процес утворення поліоксидів водню протікає з виділенням тепла, кількість якого збільшується зі зростанням числа атомів кисню в молекулі. Так як у всіх випадках отримано негативну зміну вільної енергії Гіббса, то це вказує на протікання процесів полімеризації пероксиду водню у водних розчинах з утворенням поліоксидів водню різного складу. Вирогідно, що збільшення кількості атомів кисню в молекулі полімеру приводить до деяких кінетичних ускладнень в процесі полімеризації, які пов'язані зі зростанням стеричних полімерних форм і ентропійної складової.

Для оцінки достовірності результатів, отриманих термодинамічним методом, проведені експериментальні дослідження (Пивоваров, Тищенко, 2006).

Таблиця 2.7. Тепловий ефект і вільна енергія Гіббса реакцій утворення поліоксидів водню за температури 298 К

Реакція	ΔH° , кДж/моль	ΔG° , кДж/моль
$2H_2O_2 \rightarrow HO_3H + H_2O$	-4,1	-122,83
$3H_2O_2 \rightarrow HO_4H + 2H_2O$	-55,34	-192,74
$4H_2O_2 \rightarrow HO_5H + 3H_2O$	-102,8	-258,87
$5H_2O_2 \rightarrow HO_6H + 4H_2O$	-156,65	-331,92
$6H_2O_2 \rightarrow HO_7H + 5H_2O$	-196,75	-390,16
$7H_2O_2 \rightarrow HO_8H + 6H_2O$	-248,80	-460,88
$8H_2O_2 \rightarrow HO_9H + 7H_2O$	-295,34	-526,09
$9H_2O_2 \rightarrow HO_{10}H + 8H_2O$	-347,51	-596,93

2.5. Взаємозв'язок енергетики плазмового розряду з хімічним складом рідкого катода

Із літературних джерел відомо (Князев, 2003; Пивоваров, Тищенко, 2006), що умова самопідтримки плазмового розряду описується нерівністю

$$\gamma(e^{ad} - 1) \geq 1, \quad (2.67)$$

де γ – таунсендівський коефіцієнт іонно-електронної емісії, причому

$$\gamma = j_- / j_+, \quad j_- + j_+ = j_0, \quad (2.68)$$

j_-, j_+, j_0 – електронна, іонна і повна щільність струму, на межі катод–розряд;

α – таунсендівський коефіцієнт розмноження електронів у газі;

d – товщина катодного шару.

Розглянемо прирозрядну область водного розчину (рис. 2.8). Іони, що прискорюються в катодній області розряду в напрямку катода, проникають в електроліт на глибину $\leq D$. Середня швидкість утворення надмірних електронів в одиниці прирозрядного об'єму глибиною D визначається щільністю іонного струму j_+ , величиною «електрорадіаційного» виходу електронів y_e на один іон та об'ємною швидкістю зникнення електронів за рахунок захоплення акцепторами і дірками

$$W_- = \frac{y_e j_+}{D} - W_{\text{зник}}, \quad (2.69)$$

де $W_{\text{зник}}$ – об'ємна швидкість зникнення електронів за рахунок захоплення.

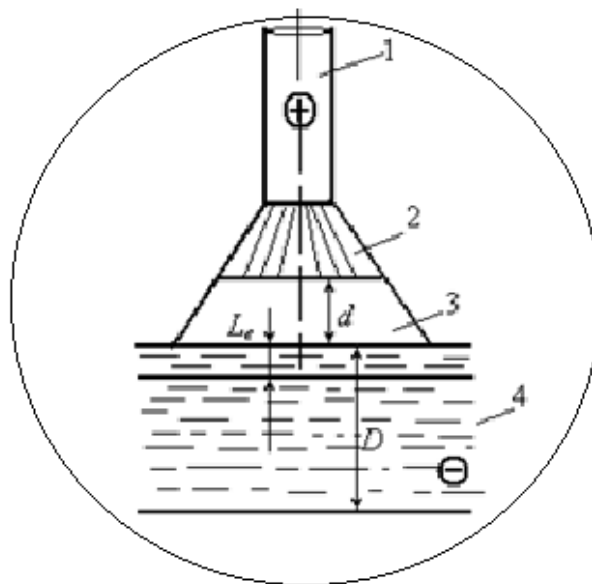


Рис. 2.8. Розряд з електролітним катодом:

- 1 – анод; 2 – область позитивного стовпа розряду; 3 – катодний шар розряду; 4 – водний розчин електроліту

Прийmemo, що ефективний параметр глибини виходу електронів у газ $Le < D$. Тоді щільність електронного струму в розряді $j_- = L_e [(y_e j_+ / D) - W_{зник}]$. Звідси отримуємо щільність

$$j_0 \geq \frac{L_e W_{зник} \cdot e^{\alpha d}}{\frac{L_e y_e}{D} \cdot (e^{\alpha d} - 1) - 1}. \quad (2.70)$$

З нерівності (2.70) виходить, що для формування контактного плазмового розряду необхідно підтримувати катодну щільність струму розряду вище певного рівня.

При цьому збільшення швидкості зникнення електронів у розчині $W_{зник}$ або зменшення виходу електронів y_e вимагає збільшення граничної щільності струму. Підвищення катодної щільності струму пов'язане зі збільшенням напруженості електричного поля в катодному шарі, що приводить до зростання середньої енергії прискорюваних в напрямку катода позитивних іонів. Таким чином, хімічний склад водного розчину визначає як катодну щільність струму плазмового розряду, так і напруженість електричного поля в катодному шарі. Від напруженості залежить, у свою чергу, енергія іонів, що впроваджується в електроліт, і енергія електронів, що прискорюється в плазмовому розряді в напрямку анода. Наявність сильних акцепторів надмірного електрона в розчині повинна приводити до підвищення енергії електронів плазмового розряду і, можливо, стінки анода, що знаходиться в газовій фазі. Певним чином оцінюється й щільність струмів іонно-електронної емісії електрорадіаційного типу (Баковец и др., 1991). Прийнято мультиплікативне вираження для щільності струмів електронної емісії з розчину

$$j_- = a P L_e, \quad (2.71)$$

де a – коефіцієнт ефективності переходу електронів, що досягли межі розділу електроліт-газ, через цей кордон, причому $a \approx 1$;

P – об'ємна швидкість народження електронів з необхідною енергією для переходу з розчину в газ;

L_e – ефективний параметр глибини виходу електронів з розчину в газ (4,0 нм за незначної ролі процесів захоплення і розсіяння електронів на іонах розчину).

Величина L_e повинна зменшитися за рахунок захоплення електронів акцепторами і гальмування їх у полі розчинених іонів. Водночас, будучи тісно пов'язаною з довжиною термалізації електрона, величина L_e повинна помітно зростати в області проникнення сильного електричного поля плазмового розряду в розчин. Кількісний облік цих чинників вимагає знання абсолютних величин перерізів захоплення електронів акцепторами, розсіяння їх на іонах і розподілу напруженості поля в прирозрядній області розчину. Проте такі дані уривчасті і недостатні для кількісного описання процесу.

Об'ємну швидкість народження електронів, здатних покинути розчин, можна приблизно вважати рівною:

$$P = \frac{y_e J_+}{D} \cdot x, \quad (2.71)$$

де x – частка електронів, що народжуються з енергією, необхідною для того, щоб покинути розчин. Для оцінки x приймають, що розчинник можуть покинути електрони з початковою енергією ε_n , глибини зони провідності U_{sv} , що перевищує суму, 1,25 еВ і поверхневого стрибка потенціалу $\chi = 0,13$ еВ, тобто $\varepsilon_n \approx 1,4$ еВ. Народжувані в результаті контактної дії нерівноважної плазми електрони, що покинули поле «материнського» іона, розподілені по енергіях в інтервалі ε_n від $\varepsilon^* \approx 5$ еВ до kT згідно зі законом (Райцимринг, Цветков, 1980)

$$P(\varepsilon_n) = \frac{8}{3} \cdot \frac{(e^*)^2}{(e^* + \varepsilon_n)^3} \cdot \quad (2.72)$$

Звідси знаходимо долю електронів, здатних покинути розчинник,

$$x = \int_{\varepsilon_n=1,4\text{эВ}}^{e^*} \frac{(e^*)^2}{(e^* + \varepsilon_n)^3} \cdot d\varepsilon_n / \int_{kT}^{e^*} \frac{(e^*)^2}{(e^* + \varepsilon_n)^3} \cdot d\varepsilon_n \approx 0,48. \quad (2.73)$$

Глибина проникнення іонів, очевидно, має бути порівнянна з оцінним значенням середнього радіусу шпор (8,0–10,0 нм). Оцінки для глибини проник-

нення, наприклад, іонів H^+ з кінетичною енергією $\varepsilon = 100$ еВ у воду, дають величину $D = 17,0$ нм, що задовільно узгоджується з цим значенням. Величину «електрорадіаційного» виходу y_e розумно прийняти рівною 3,5 частки на іон. Таким чином, щільність струму електронної емісії може бути визначено за рівнянням

$$y_e \frac{j_+}{D} \cdot xL_e \approx 0,4 \cdot j_+ . \quad (2.74)$$

Відношення $\gamma_+ = j_-/j_+ = 0,4$ може бути прийнято як верхня межа коефіцієнта γ_k іонно-електронної кінетичної емісії електрорадіаційного типу. Таке співвідношення струмів є цілком достатнім для самопідтримки плазмового розряду. Зниження цієї величини на 1–4 порядки при зростанні ролі процесу захоплення і розсіяння електронів на іонах не повинне порушити умов стабільності розряду ($\gamma_{пред} \approx 10^{-5}$).

Проаналізуємо додаткові фактори, що впливають на характер плазмового розряду з електролітним катодом за фіксованого тиску.

Падіння напруги на розряді складається з падіння напруги у водному катоді і в газовому проміжку. Розглянемо розряди під час сталого режиму обробки. У діапазоні струму 50–200 мА напруга монотонно зростаюча. При цьому характеристики при обробці розбавлених водних розчинів і дистильованої води мало відрізняються між собою. Однак при зміні сили струму змінюється характер нагріву металевго анода (рис. 2.9).

Встановлено, що динаміка зміни виду розряду і характерні зміни на аноді пов'язані з нагріванням у результаті горіння розряду. Зміну сили струму плавно проводили в процесі обробки розчинів під час безперервної зйомки. Наведено кадри, що фіксують зміни сили струму з кроком 25 мА. У результаті теплообміну між розрядним простором і охолоджуваними стінками реактора відбувається швидке охолодження металевго електрода при зменшенні сили струму до 75–50 мА.

За встановленого режиму обробки (режим, коли отримано достатню кількість заряджених часток для підтримки нормального розряду – рис.2.9, спосте-

рігається зміна геометрії катодної плями, пов'язаної з перенесенням заряджених часток бульбашками водню, мікроспалахів під поверхнею і на поверхні рідини (Сергеева, Пивоваров, 2015). Характер подібних змін зображено на рис. 2.10.

У час переходу до обробки розчинів при силі струму $I > 125$ мА відзначається поява мікророзрядів у газових бульбашках, що піднімаються з металевого катода, заглибленого в рідину. На рис. 2.10, 2.11 показано динаміку переносу заряджених бульбашок до поверхні рідини, їх прохід через поверхню розділу фаз рідина – газ і перехід у газову фазу.

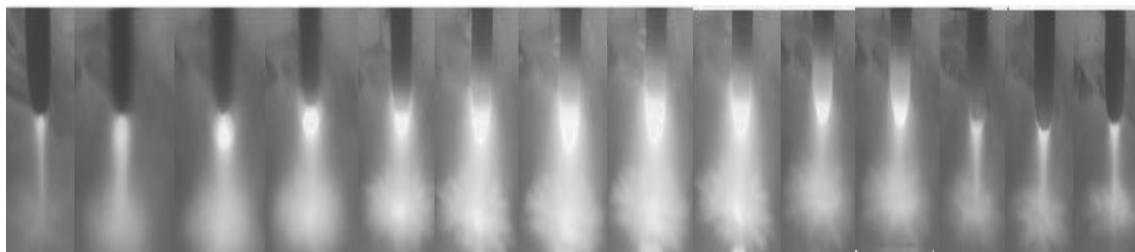


Рис. 2.9. Динаміка зміни розряду при зміні сили струму від 50 до 200 мА і назад; крок 25 мА. Рідина – розчин $CuSO_4$ (0,25 г/л) у дистильованій воді



Рис. 2.10. Розряд за сталого режиму. Вид під кутом 10° до поверхні рідини. Вид під кутом 45° до поверхні рідини

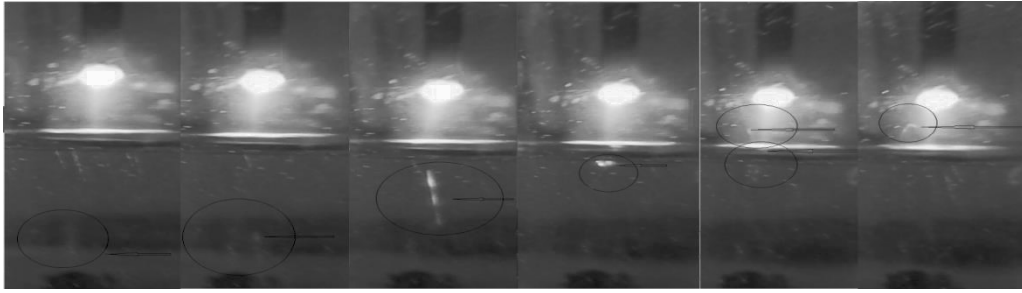


Рис. 2.11. Динаміка переносу заряджених бульбашок водню від металевого катода до металевого анода. Обробка розчину $CuSO_4$ (0,25 г/л) у дистильованій воді. Швидкість зйомки 20 кадрів на секунду

Стрілками відзначено поведінку обраної для спостереження бульбашки. Явища, пов'язані з перенесенням заряджених частинок бульбашками газу, мікроспалахів під поверхнею і на поверхні рідини можуть бути додатковими факторами, які слід урахувувати при складанні математичних моделей, що описують процес плазмохімічної обробки розбавлених водних розчинів.

У дослідженнях (Коробейников и др., 2002) проведено зіставлення періодів «пробою» за відсутності бульбашок та в їх наявності і зроблено висновок про те, що бульбашки зменшують час «пробою», тобто сприяють запалюванню розряду. Виконаний аналіз експериментальних даних і моделей іонізаційних процесів у бульбашці дозволяє зробити висновок про те, що «пробій» катодних бульбашок відбувався за «лавинним» механізмом (Бутырина и др., 2013). Відповідно до даних, отриманих колективом дослідників (Коробейников и др., 2001), залежність швидкості спливання газових бульбашок від щільності струму є лінійною і описується рівнянням:

$$W = -18,4 \times 10^{-4} + 1,28 \times 10^{-5} \cdot I, \quad (2.81)$$

де W – швидкість спливання бульбашки, м/с;

I – катодна щільність струму, А/дм².

Швидкість спливання газової бульбашки прямо пропорціональна катодній щільності струму. У роботі (Коробейникова зі співавторами, 2002) визначено мінімальну щільність струму ($I = 41$ А/дм²), при якій може сформуватися га-

зова бульбашка певного розміру, коли сила виштовхування буде дорівнювати силі прилипання, що дасть йому можливість відірватися від катодної поверхні. Зазначено також, що кількість газових бульбашок обернено пропорційна щільності струму, а швидкість їх спливання прямо пропорційна навантаженню струму, що задається. У процесі обробки розчину на металевому катоді в результаті розкладу води утворюється газ (водень) – рис. 2.12. В умовах зниженого тиску, сили струму порядку 130 мА і напруги 500 В мають місце:

- 1) утворення бульбашок на катоді;
- 2) відбувається випадковий момент початку зростання;
- 3) при відриві від поверхні електрода на початковій стадії бульбашки продовжуються уздовж поля, зменшуючись в поперечному напрямку, та набувають характерної витягнутої форми.

Стиснення бульбашки означає, що вона поводить себе як діелектрик, поле всередині нього неспотворене або слабо спотворене. Швидкість спливання бульбашки, з огляду на знімки, становить 0,15–0,2 м/с. Якщо виходити з виду деформації, то витягнута форма катодних бульбашок указує на отримання імпульсу всією верхівкою бульбашки. Це може статися в результаті набуття заряду поверхнею і дії кулонівської сили на заряд. У свою чергу поверхневий заряд може з'явитися в результаті об'ємного розряду. Надалі можливе виникнення нестійкості зарядженого шару, яка призводить до зміни профілю границі. Напруженість поля в більш опуклих точках посилюється, що сприяє ще більшому їх витягуванню. Оцінки напруженості, необхідної для руху локальних заряджених областей, з міркувань (Королев, Месяц, 1991)

$$\varepsilon_0 \varepsilon E^2 \sim \rho W^2, \quad (2.82)$$

де ρ – густина рідини, г/см³;

W – швидкість спливання бульбашки, м/с.

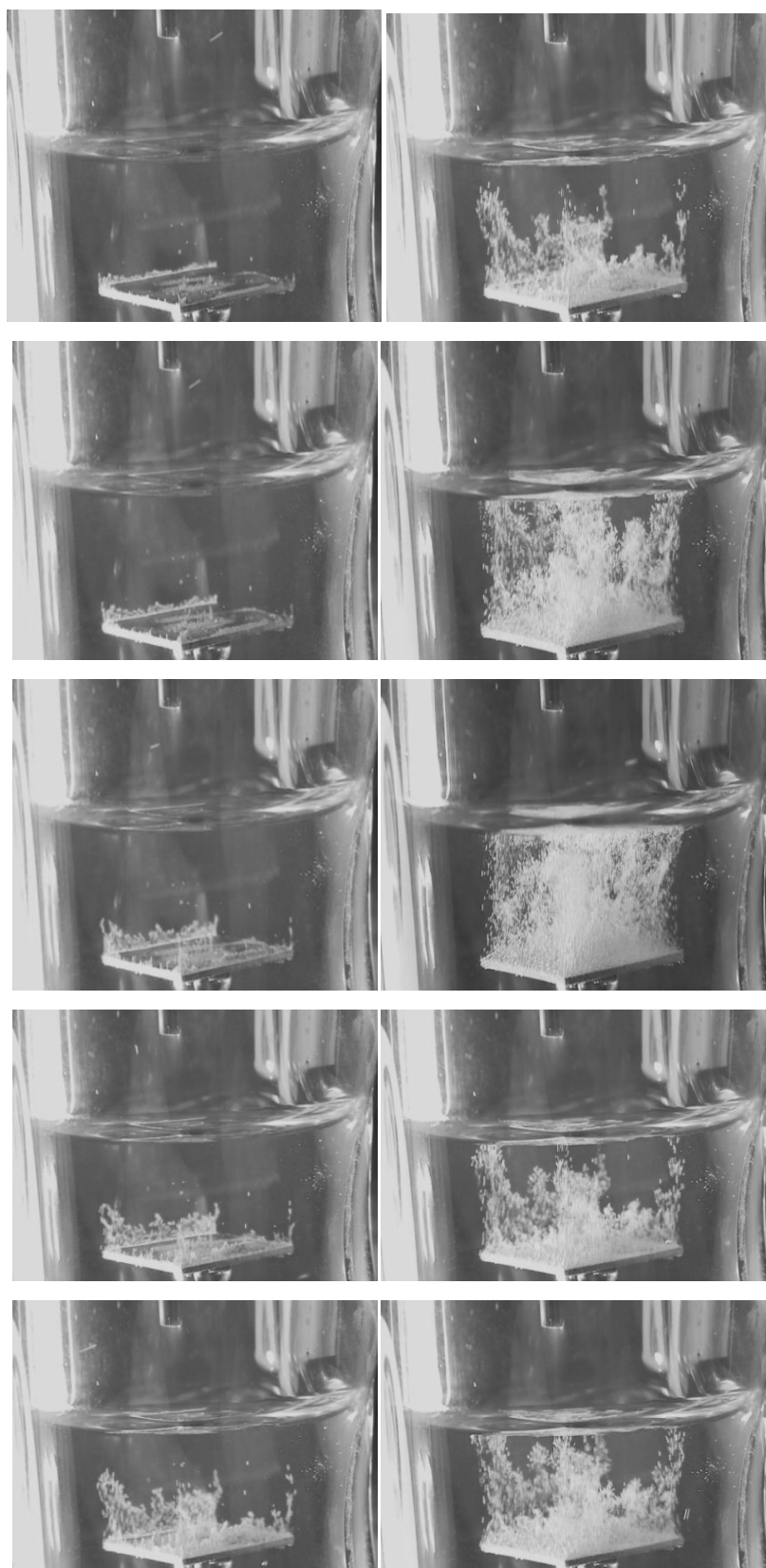


Рис. 2.12. Процес утворення газових бульбашок на катоді під час дії КНП

У результаті пересичення приповерхневого шару молекулами розчиненого газу відбувається поступове зростання газового пухирця і його перетворення з плоского у сферичний. Бульбашка, що сформувалася, відривається від поверхні катода під дією електричного поля і виштовхувальної сили (рис. 2.13). Кількість водню, що утворюється на катоді, визначається законом Фарадея і залежить від кількості електричного струму, який пройшов через систему електрики і матеріал електрода. Перенапруження розряду іонів водню на нержавіючій сталі мале, до того ж у використовуваному розчині відсутні іони, здатні розряджати на катоді паралельно з воднем, тому вважаємо, що водень розряджається зі 100 %-вим виходом по струму.

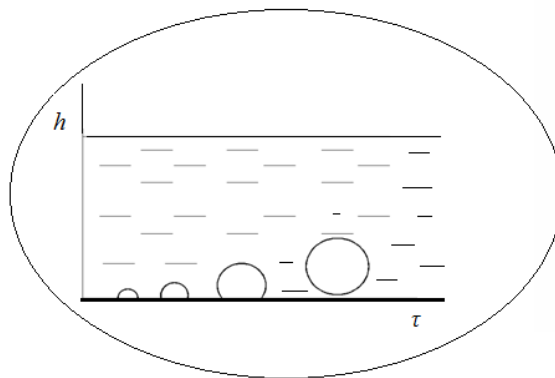


Рис. 2.13. Схема зростання газового міхура на поверхні катода

$$N = 6,87 \times 10^{18} / i^{4,4}. \quad (2.83)$$

На підставі отриманих даних про залежність середнього розміру газового пухирця від щільності струму i , припустивши, що пухирець, який відірвався від катодної поверхні, має сферичну форму, визначили залежність кількості газових бульбашок від густини струму (рис. 2.14,а).

Якщо піддати логарифмуванню отриману залежність, то можливо провести пряму в координатах $\ln N - \ln i$ (рис. 2.14,б), обробивши яку, записати рівняння залежності кількості бульбашок від щільності струму; з ростом густини струму зменшується кількість бульбашок водню, що утворюється. Швидкість спливан-

ня газових бульбашок залежить від їх розміру, обумовленого щільністю струму, і може бути розрахована за формулою Стокса:

$$W = d^2 \cdot g \cdot \Delta\rho / 18\mu, \quad (2.84)$$

де d – діаметр газового пухирця, м;

g – прискорення сили тяжіння, м/с²;

$\Delta\rho$ – різниця густин рідкої і газової фаз, кг/м³;

μ – динамічна в'язкість рідкої фази, Па·с.

Швидкість спливання газового пухирця прямо пропорційна катодній щільності струму.

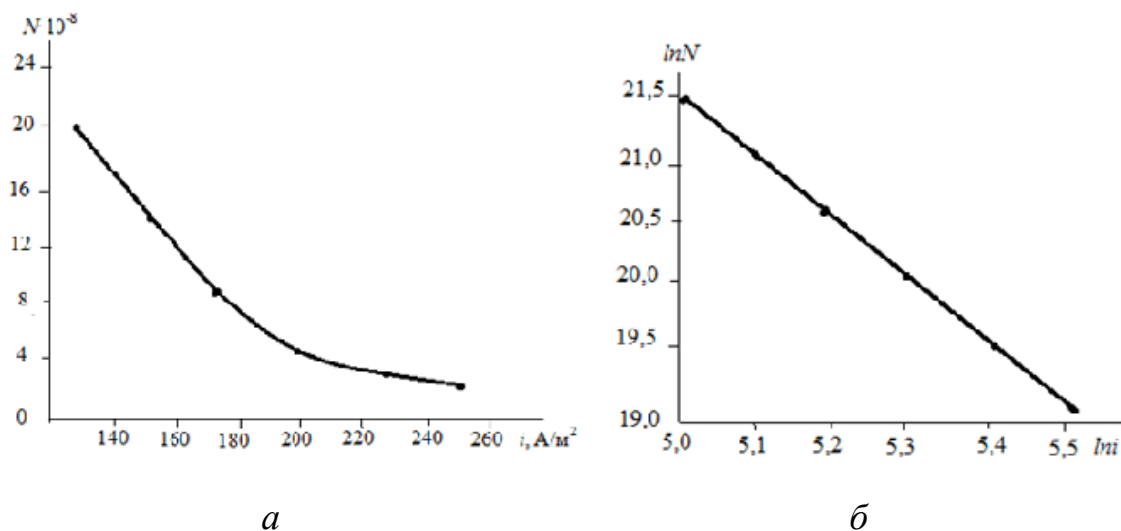


Рис. 2.14. Залежність кількості газових бульбашок H_2 : a – від щільності струму; b – від щільності струму в логарифмічних координатах

Очевидно, що існує мінімальна щільність струму, за якої може сформуватися газовий пухирець певного розміру; сила виштовхування його дорівнюватиме силі прилипання, що дасть йому можливість відірватися від катодної поверхні. З рівняння (2.83) випливає, що мінімальне значення щільності струму $i = 141 \text{ А/дм}^2$.

З ростом густини струму зменшується кількість бульбашок водню. Залежність швидкості спливання газових бульбашок лінійна і описується рівнянням:

$$W = -18 \cdot 10^{-4} + 1,28 \cdot 10^{-5} i . \quad (2.85)$$

Роль водневих пухирців у процесі формування нерівноважної плазми є значною, бо саме завдяки їх наявності на поверхні рідини утворюється велика кількість кавітаційних сплесків з формуванням голкоподібних водних піків, з яких електрони мають можливість рухатися до анода, сприяючи іонізації газового простору. Таким чином, на підставі експериментальних даних, а також результатів їх математичної обробки отримано рівняння залежності кількості бульбашок і швидкості їх спливання від катодної щільності струму.

2.6. Висновки

В сучасному науковому світі стають привабливими технологічні процеси, які засновані на використанні низькотемпературної нерівноважної плазми як інструмента для обробки води та водних розчинів. Коронний, тихий, бар'єрний, тліючий розряди на поверхні та в об'ємі рідини створюють унікальні умови для широкого кола хімічних перетворень з утворенням розчинів з принципово новими властивостями. Окиснювальні та відновлювальні процеси в реагуючій рідинній системі дозволяють змінювати фізико-хімічні показники кінцевого продукту, що призводить до отримання водних розчинів з особливими властивостями, які можуть відігравати важливу роль в медицині, агропромисловості, хімічній галузі та багатьох інших сферах господарства. Теоретичне обґрунтування і практична реалізація плазмохімічних процесів дозволили сформувати напрямки їх застосування в новітніх технологіях замість застарілих, побудованих на багатостадійності та з використанням методів і засобів традиційної хімії. Показано науковий та практичний потенціал застосування контактної нерівноважної плазми в різноманітних технологіях з отриманням унікальних продуктів і їх подальшому використанні для підвищення якості і стандартів сучасного життя.