

УДК 537.528+533.9.01

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ИНИЦИИРУЕМЫХ ГАЗОВЫМ РАЗРЯДОМ ПОСТОЯННОГО ТОКА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ НИТРАТА НИКЕЛЯ

© 2024 г. Д. А. Шутов<sup>а,\*</sup>, А. Н. Иванов<sup>а,\*\*</sup>, П. А. Игнатъева<sup>а,\*\*\*</sup>, В. В. Рыбкин<sup>а,\*\*\*\*</sup><sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: shutov@isuct.ru

\*\*e-mail: ivanovan@isuct.ru

\*\*\*e-mail: poliv3@mail.ru

\*\*\*\*e-mail: rybkin@isuct.ru

Поступила в редакцию 11.05.2024 г.

После доработки 27.05.2024 г.

Принята к публикации 30.05.2024 г.

Предлагается 0–D-модель, описывающая процессы, протекающие в системе разряд постоянного тока атмосферного давления – водный раствор нитрата никеля. Модель представлена в виде двух связанных подсистем, одна из которых газовый разряд, а другая раствор. Характеристики плазмы разряда определялись путем совместного решения уравнения Больцмана для электронов, уравнений колебательной кинетики для основных состояний молекул  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $H_2$  и  $H_2O$ , а также уравнений химической кинетики (328 реакций, 34 компонента). При решении использовались экспериментально найденные величины приведенных напряженностей электрических полей, колебательные и газовые температуры. Кинетика процессов в растворе включала 121 реакцию и 34 компонента. Результаты расчетов согласуются с экспериментом по колебательным температурам молекул  $N_2(X)$  и кинетике расходования ионов никеля  $Ni^{2+}$  в растворе и рН раствора. Определены степени конверсии ионов  $Ni^{2+}$  и энергетические выходы конверсии. Выявлены механизмы реакций, которые определяют концентрации основных компонентов в растворе.

*Ключевые слова:* разряд, раствор, нитрат никеля, моделирование

DOI: 10.31857/S0367292124070101, EDN: OIKEWD

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Плазма газовых разрядов в растворах или над ними представляет интерес с точки зрения ее использования для решения разнообразных практических задач [1, 2]. В частности к таким задачам относятся очистка водных растворов от загрязнений веществами неорганической и органической природы [3–5], получение наноразмерных частиц различных веществ, обладающих полупроводниковыми и каталитическими свойствами [6–8]. Также предлагается использовать плазменно-растворные системы в сельском хозяйстве [9–11], медицине [12, 13] и некоторых других отраслях. Столь широкий спектр применения обусловлен тем, что под действием разряда в растворе обра-

зуются частицы, проявляющие химическую активность, как в окислительных, так и в восстановительных процессах. Для понимания возможностей использования раствора, подвергнутого действию разряда, необходимо знать концентрации активных частиц в зоне плазмы, и концентрации частиц в растворе, которые образуются под действием частиц, поступающих из разряда. К сожалению, возможности экспериментального определения концентрации различных частиц сильно ограничены. Поэтому математическое моделирование становится инструментом изучения состава и механизмов реакций, как в плазме, так и в растворе. В последнее время появился целый ряд такого рода работ [14–23], в которых моделируется как сама плазма разряда, так и про-

цессы, инициируемые действием образующихся в разряде частиц на раствор. Рассматриваются различные типы разрядов и различные плазмообразующие газы: окружающий воздух [14–17, 19]; смесь гелия и кислорода He–O<sub>2</sub> [18, 20, 21–23] смесь аргона, азота и кислорода Ar–N<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>. В работах [21–23] анализируются плазменная струя, а в [14–19] – диэлектрический барьерный разряд (ДБР). В работах [15, 17–21] жидкой фазой была дистиллированная вода, в [14, 22, 23] водные фосфатные буферы (водный раствор ортофосфорной кислоты H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) и физиологический раствор (водный раствор хлорида натрия NaCl) [17]. Для описания плазмы использовались преимущественно 0D-модели, а для растворов модели – 0-D [19], 2D [22, 23] и 1D [14–17, 19]. Действие разряда постоянного тока на раствор моделировалось в [24] для случая, когда жидкость являлась катодом. А в работах [25, 26] предложены модели для разряда с жидким анодом. В [24, 25] плазмообразующим газом был воздух, а жидкость – дистиллированная вода. В работе [26] рассматривался аргон и жидкостью служил водный раствор нитрата серебра (10<sup>-3</sup> моль/л).

Несмотря на высокий уровень математического описания, оценить качество предлагаемых моделей в большинстве случаев затруднительно ввиду отсутствия сравнения с экспериментом, как для жидкой фазы, так и для газовой. Такие сравнения имеются только в работах [14, 23–25]. В [14, 24] различие в рассчитанных концентрациях пероксида водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) в растворе от измеренных составляет коэффициент 2–10. А различия в концентрациях ионов двуокиси азота NO<sub>2</sub><sup>-</sup> достигают коэффициента 3. В то же время рассчитанные концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, радикалов NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, и значений pH, определенные по моделям, предложенным в [24, 25], согласуются с экспериментом в пределах его точности.

В данной работе предложена модель, описывающая систему разряда постоянного тока в воздухе – водный раствор нитрата никеля, служащий анодом. Практический интерес к таким системам обусловлен тем, что действие разряда на водные растворы солей тяжелых металлов (Zn, Cd, Fe, Co, Cu, Ni и др.) позволяет с одной стороны синтезировать нанодисперсные порошки оксидов металлов [27, 28], а с другой – очищать воду от вредных загрязнений, каковыми являются катионы указанных металлов.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной установки описана нами в деталях в работе [25]. Коротко, она включала в себя стеклянный сосуд, содержащий обрабатываемый раствор объемом 80 мл. Разряд постоянного тока атмосферного давления в окружающем воздухе поджигался приложением высокого напряжения между двумя титановыми электродами. Внешний электрод (минус) располагался над поверхностью раствора на расстоянии 5 мм от нее. Второй электрод находился в растворе. Таким образом, поверхность раствора имела положительную полярность (анод) относительно внешнего электрода. Система не имела протока газа.

Геометрические размеры разряда, как и размер анодного пятна на поверхности раствора определялись по их изображениям, полученными с помощью цифровой камеры.

Напряженность электрического поля в положительном столбе разряда и приэлектродные падения потенциала определялись из зависимостей напряжения между электродами от расстояния ( $d$ ) между внешним электродом и поверхностью электролита. Это расстояние изменялось с помощью автоматической системы, перемещавшей электрод с помощью программируемого шагового двигателя со скоростью 0,5 мм/с. При движении электрода суммарное падение напряжения регистрировалось с помощью прецизионного вольтметра TrueRMSFluke 280 с шагом по времени 1 с. Ток разряда поддерживался постоянным. При касании электрода раствора наблюдалось резкое уменьшение регистрируемого сигнала, после чего электрод останавливали. Величина этого сигнала считалась равной падению напряжения на растворе. Разность полного падения напряжения и падения напряжения на растворе принималась равной падению напряжения  $U$  на разряде. Зависимость  $U$  от  $d$  аппроксимировалась линейной функцией. Коэффициент парной корреляции составлял не хуже 0.98. Наклон этой функции определяет напряженность поля  $E$  в положительном столбе разряда. Экстраполяция этой зависимости к  $d = 0$  дает сумму прикатодного  $U_c$  и прианодного  $U_a$  падений потенциала соответственно.

Средние по объему разряда интенсивности излучения линий и полос измерялись с помощью монохроматора AvaSpec-2048FT-2 (решетка 600 штр./мм, диапазон длин волн 200–900 нм).

Оптическая система монохроматора была откалибрована производителем по абсолютной интенсивности. Распределение интенсивности излучения по неразрешённой вращательной структуре полос излучения использовалось для определения вращательной температуры. Использовались полоса  $C^3Pu \rightarrow B^3Pg$  (0–2) молекулы  $N_2$  и полоса  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  (0–0) молекулы гидроксила OH. Найденные температуры по обоим полосам совпадали в пределах погрешности их определения. Процедура обработки полос приведена в [29]. Анализ, проделанный в этой же работе, показал, что в данной случае вращательная температура совпадает с поступательной. По интенсивностям излучения полос 2-й положительной системы молекулярного азота  $N_2$  (переходы  $C^3Pu \rightarrow B^3Pg$ ) находили колебательную температуру состояния  $C^3Pu$  и по ней рассчитывали колебательную температуру основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  так, как это описано в [30]. В работе [30] предполагается, что колебательные состояния  $N_2(C^3Pu, V')$  образуются в результате столкновений электронов с колебательно-возбужденными молекулами основного состояния  $N_2(X^1\Sigma_g^+, V'')$ . А релаксация  $N_2(C^3Pu, V')$  происходит в результате излучения и тушащих соударений с молекулами  $N_2$ ,  $O_2$  и  $H_2O$ . Другими возможными каналами могут быть возбуждение электронным ударом из состояний  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(B^3Pg)$ . Однако этими каналами мы пренебрегали, так как они не могут конкурировать с возбуждением из колебательных состояний  $N_2(X^1\Sigma_g^+, V'')$  поскольку концентрации  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(B^3Pg)$  на 4–6 порядков величины меньше концентраций  $N_2(X^1\Sigma_g^+, V'')$  при близких константах скоростей. Отметим, что поскольку измерялись усредненные по объему интенсивности, то находимые из них параметры также являются средними.

Водный раствор готовился на основе гексагидрата никеля ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) квалификации ЧДА (чистые для анализа). Концентрация раствора составляла 20 ммоль/л. При действии на раствор разряда в нем начинал образовываться коллоидный раствор частиц гидроксида никеля. Для отделения коллоидных частиц раствор центрифугировали 15 мин при 15000 об./мин. А полученный раствор, не содержащий твердых частиц, анализировали на содержание ионов  $Ni^{2+}$ . Анализ проводили спектрофотометрически (спектрофотометр Hitachi U-2001) по поглощению на

длине волны 390 нм. Также определяли pH раствора (РНТ-028, Kelilong).

### 3. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Рассматриваемая система представлялась в виде двух подсистем: плазмы и раствора. Для плазмы использовалась ее 0D-модель, предложенная нами в [31]. Модель включала совместное решение уравнения Больцмана, уравнений колебательной кинетики основных состояний молекул  $N_2$ ,  $O_2$ , NO,  $H_2$  и  $H_2O$ , а также уравнений химической кинетики. Используемые численные методы и алгоритмы решений подробно описаны в [32]. При решении уравнения Больцмана принимались во внимание соударения электронов с  $O_2(X)$ ,  $N_2(X)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $O(^3P)$ ,  $NO(X)$ ,  $H_2O(X)$ ,  $H_2(X)$  и Ar. Учитывались сверхупругие столкновения с колебательно-возбужденными молекулами  $O_2(X)$ ,  $N_2(X)$ ,  $NO(X)$ ,  $H_2O(X)$ , молекулами  $O_2(a^1\Delta_g)$  и низшими метастабильными состояниями атома Ar ( $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^1P_1$ ,  $^3P_0$ ). e-e-соударения также принимались во внимание.

Химическая кинетика описывалась 328 реакциями (включая электроны) и основные и возбужденные состояния  $O_2(X)$ ,  $O_2(a^1\Delta)$ ,  $O_2(b^1\Sigma)$ ,  $O_2(A^3\Sigma)$ ,  $O(^3P)$ ,  $O(^1D)$ ,  $O(^1S)$ ,  $O_3$ ,  $O(3p^3P)$ ,  $O(3s^3S)$ ,  $H_2O$ , H, OH,  $H_2O_2$ ,  $HO_2$ ,  $H_2(X)$ , H,  $N_2O$ , NO,  $NO_2$ ,  $NO_3$ , HNO,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $N_2(X)$ ,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(B^3Pg)$ ,  $N_2(C^3Pu)$ ,  $N_2(a^1\Sigma^+)$ , Ar(X), Ar( $^1P_1$ ,  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$ ) Список реакций с константами скоростей приведен в работе [33]. Расчеты показали, что влиянием атомов аргона на приведенные выше характеристики можно пренебречь ввиду малого содержания Ar в смеси (0.9%).

При расчете распределений молекул по колебательным уровням наряду с накачкой электронным ударом предполагался одноквантовый V–V- и V–T-обмен. Уровневые константы скоростей обмена рассчитывались по точным соотношениям теории SSH с нормировкой на экспериментальные значения для перехода  $0 \leftrightarrow 1$ . В соответствии с пределом диссоциации и величиной квантов колебательной энергии число уравнений колебательной кинетики было 46, 36, 40, 12, 22, 13 и 14 для  $N_2(X)$ ,  $O_2(X)$ ,  $NO(X)$ , молекулы  $H_2O(100)$ ,  $H_2O(010)$ ,  $H_2O(001)$  и  $H_2(X)$  соответственно.

Совокупность всех указанных уравнений решалась для определенных из опыта значений приведенной напряженности электрического поля ( $E/N$ ), температуры газа ( $Tg$ ) и плотности тока

разряда. Начальный состав газа соответствовал составу сухого окружающего воздуха ( $N_2 - 78,1\%$ ,  $O_2 - 21\%$ ,  $Ar - 0,9\%$ ). При расчете содержание паров воды варьировалось таким образом, чтобы найденная колебательная температура  $N_2(C^3\Pi)$  совпадала с экспериментально измеренной. Оказалось, что такое согласие достигается при концентрации молекул воды равной  $2,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  независимо от тока разряда.

Преобразования, инициируемые разрядом в растворе, описывались 121 химическими реакциями, которые включали следующие компоненты:  $H_2O$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2^-$ ,  $OH$ ,  $O^-$ ,  $HO_2$ ,  $O_2^-$ ,  $HNO_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $HNO_2$ ,  $NO_2^-$ ,  $HO_3$ ,  $O_3^-$ ,  $O_3$ ,  $O_2$ ,  $H$ ,  $HO_2$ ,  $H_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ , eaq (сольватированный электрон),  $O_2^{2-}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $NO^-$ ,  $NO_2^{2-}$ ,  $NO_3^2-$ ,  $h\nu$ ,  $NiO^+$ ,  $ONOOH$ ,  $Ni^+$ .

Список реакций и константы скоростей, за исключением реакций с участием ионов никеля, приведен в табл. 1.

Концентрации рассчитывались путем решения системы обычных дифференциальных уравнений, которая получается путем усреднения уравнений непрерывности для компонентов по объему раствора. Система имеет вид:

$$\frac{dn_i}{dt} = j_i + \sum W_f - \sum W_d \quad (1)$$

где  $n_i$  – концентрация  $i$ -того компонента,  $W_f$  и  $W_d$  – средние скорости образования и гибели, соответственно.

Член  $j_i$  имеет вид:

$$j_i = \frac{\theta_i \cdot S}{V_S} \quad (2)$$

где  $S$  – площадь пятна разряда на поверхности анода,  $V_S$  – объем раствора,  $\theta_i$  – плотность потока частиц из разряда на границу раздела плазма-раствор. Это выражение вытекает из усреднения граничного условия

$$-D_i \frac{dn_i}{dx} = \frac{1}{4} n_i^p V_i^p \alpha_i = \theta_i \quad (3)$$

где  $V_i^p$  – средняя термическая скорость частицы в разряде,  $\alpha_i$  – коэффициент аккомодации,  $n_i^p$  – концентрация в разряде,  $D_i$  – коэффициент диффузии в растворе,  $n_i$  – концентрация в растворе.

Значение  $V_i^p$  рассчитывалось по соотношению

$$V_i^p = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}} \quad (4)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура газа,  $M$  – масса частицы.

Коэффициенты аккомодации для некоторых молекул приведены в работе [34]. Поскольку они получены для условий равновесия, то их следует считать оценочными, то есть при расчетах их можно варьировать. Выражение (2) также можно считать оценкой снизу. Это связано с тем, что реальный объем, в котором происходили реакции, был меньше, чем объем раствора  $V_S$  и реальный объем зоны реакций измерить не представляется возможным. По этой причине наблюдают зависимость скоростей реакций, найденных по измерениям средних концентраций, от объема раствора. Чем больше объем раствора при одинаковых условиях разряда и концентрациях, тем скорость реакции меньше [35].

Уравнения химической кинетики (1) относятся к классу жестких уравнений. Поэтому они решались методом Гира [67] 5-го порядка с относительной точностью 0,1%.

Начальное значение рН раствора составляло 5,8 (измерено на опыте). То есть начальные концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  равнялись  $1,6 \times 10^{-6}$  моль/л ( $9,63 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) и  $6,3 \times 10^{-9}$  моль/л ( $3,79 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ), соответственно. Начальная концентрация молекул  $H_2O$  составляла 55,4 моль/л. Предполагалось, что вода содержит также растворенный кислород с концентрацией 0,22 ммоль/л ( $3,33 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ), которая соответствует растворимости  $O_2$  при нормальных условиях. Начальные концентрации ионов  $Ni^{2+}$  и  $NO_3^-$  определялись из концентрации соли.

Из-за наличия большой разницы температур раствора и плазмы в последней возможно конвективное перемешивание газа. Расчет критерия Рэлея (Ra), проведенный с использованием соотношений из работы [68] для воздуха при температуре 1200 К и характерной длине 5 мм дал значение  $Ra = 1170$ . Поскольку это значение меньше критического ( $Ra = 1708$ ) конвективный перенос можно не учитывать.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент показал, что измеренные параметры плазмы в пределах погрешностей их определения не зависят от тока разряда. Измерения показали, что распределение молекул  $N_2(C^3\Pi)$  по первым 4-м колебательным уровням, излучение с которых наблюдается в спектре, является Больцмановским с колебательной температурой  $6000 \pm 200$  К. Распределение основного состояния молекул  $N_2$  по колебательным уровням не

Таблица. 1. Реакции и константы скоростей

№	Реакция	Константа равновесия (моль/м <sup>3</sup> ) или скорости (моль/(м <sup>3</sup> ·с), моль <sup>2</sup> /(м <sup>6</sup> ·с), с <sup>-1</sup> )	Литература
1	2	3	4
R1	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1.80 \times 10^{-13}$	[36]
R2	$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$2.24 \times 10^{-9}$	[37]
R3	$\text{OH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}^-$	$1.26 \times 10^{-9}$	[37]
R4	$\text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^-$	$1.6 \times 10^{-2}$	[36]
R5	$\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	$2.2 \times 10^4$	[36]
R6	$\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$3.98 \times 10^{-1}$	[38]
R7	$\text{HO}_3 \leftrightarrow \text{O}_3^- + \text{H}^+$	$7.1 \times 10^{-7}$	[39]
R8	$\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$	$4 \times 10^{-4}$	[40]
R9	$\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{HO}_2$	$7 \times 10^{-4}$	[41]
R10	$\text{O}_3 + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$	$5 \times 10^6$	[37]
R11	$\text{O}_3 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	$1.6 \times 10^6$	[40]
R12	$\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2 + \text{OH}$	$5.5 \times 10^3$	[40]
R13	$\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$3.0 \times 10^6$	[40]
R14	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_3$	$5.0 \times 10^5$	[37]
R15	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{O}_2 + \text{OH}$	$1 \times 10^1$	[42]
R16	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$6.5 \times 10^{-6}$	[42]
R17	$\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_3$	$3.8 \times 10^7$	[37]
R18	$\text{O}_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_3^-$	$1.6 \times 10^2$	[42]
R19	$\text{O}_3^- + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{HO}_2$	$6.0 \times 10^6$	[40]
R20	$\text{O}_3^- + \text{OH} \rightarrow \text{O}_3 + \text{OH}^-$	$2.5 \times 10^6$	[40]
R21	$\text{O}_3^- + \text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1.0 \times 10^7$	[37]
R22	$\text{O}_3^- + \text{O}^- \rightarrow 2\text{O}_2^-$	$7.0 \times 10^5$	[37]
R23	$\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	$5.0 \times 10^7$	[37]
R24	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7.0 \times 10^6$	[41]
R25	$\text{OH} + \text{HO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$5.0 \times 10^6$	[42]
R26	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.7 \times 10^4$	[41]
R27	$\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}^-$	$7.5 \times 10^6$	[37]
R28	$\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1.0 \times 10^7$	[41]
R29	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$1.0 \times 10^7$	[42]
R30	$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$7.0 \times 10^6$	[37]
R31	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$3.4 \times 10^4$	[43]
R32	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8.6 \times 10^2$	[37]
R33	$\text{HO}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$6.0 \times 10^6$	[41]
R34	$\text{HO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	$8.0 \times 10^4$	[37]
R35	$\text{HO}_2 + \text{O}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + 2\text{O}_2$	$6.0 \times 10^6$	[37]
R36	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH} + \text{O}_2$	$0.5 \times 10^{-3}$	[37]
R37	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$1.8 \times 10^7$	[37]
R38	$\text{HO}_2 + \text{HO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 1.5\text{O}_2$	$5.0 \times 10^6$	[42]
R39	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$0.5 \times 10^{-3}$	[39]

Таблица. 1. Продолжение

1	2	3	4
R40	$\text{HO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	$1.1 \times 10^5$	[42]
R41	$\text{HO}_3 + \text{HO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{O}_2$	$5.0 \times 10^6$	[42]
R42	$\text{HO}_3 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + 2\text{O}_2$	$1.0 \times 10^7$	[42]
R43	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$0.13 \times 10^{-3}$	[41]
R44	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$9.0 \times 10^4$	[37]
R45	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$5 \cdot 10^1$	[44]
R46	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^-$	$5.0 \times 10^4$	[42]
R47	$\text{O}^- + \text{H} \rightarrow \text{OH}^-$	$1.1 \times 10^7$	[37]
R48	$\text{O}^- + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2^-$	$2.0 \times 10^7$	[45]
R49	$\text{O}^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2^-$	$4.0 \times 10^5$	[37]
R50	$\text{O}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$	$8.0 \times 10^4$	[37]
R51	$\text{O}_2^- + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2^-$	$1.8 \times 10^7$	[46]
R52	$\text{O}_2^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$0.13 \times 10^{-3}$	[37]
R53	$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	$1.1 \times 10^{-2}$	[37]
R54	$\text{H} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}$	$9.0 \times 10^4$	[37]
R55	$\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$	$7.8 \times 10^6$	[37]
R56	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	$2.1 \times 10^7$	[37]
R57	$\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2$	$1.0 \times 10^7$	[47]
R58	$\text{H} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}$	$7.1 \times 10^5$	[47]
R59	$\text{H} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$4.5 \times 10^5$	[48]
R60	$\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$2.0 \times 10^7$	[41]
R61	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	2.3	[49]
R62	$\text{OH} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}_2$	$4.0 \times 10^4$	[49]
R63	$\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$1.0 \times 10^6$	[42]
R64	$\text{NO}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^6$	[50]
R65	$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	$1.3 \times 10^6$	[41]
R66	$\text{NO}_3 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^6$	[41]
R67	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$4.5 \times 10^6$	[41]
R68	$\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{HO}_2 + \text{H}^+$	$1.0 \times 10^3$	[41]
R69	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}_2$	$1.2 \times 10^6$	[41]
R70	$\text{NO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{OH}$	$8.2 \times 10^4$	[51]
R71	$\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$	$1.3 \times 10^7$	[37]
R72	$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$	$1.7 \times 10^3$	[52]
R73	$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^-$	$3.6 \cdot 10^6$	[37]
R74	$\text{O}_3^- \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$	$3.3 \times 10^3$	[37]
R75	$\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{OH}$	$6.0 \times 10^{-3}$	[53]
R76	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$5.3 \times 10^3$	[53]
R77	$\text{O}^- + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	$6 \times 10^2$	[46]
R78	$2\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	$0.35 \times 10^{-6}$	[46]
R79	$2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.34 \times 10^{-2}$	[49]
R80	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_2$	$1.1 \times 10^3$	[49]
R81	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	$1.0 \times 10^2$	[54]

Таблица. 1. Окончание

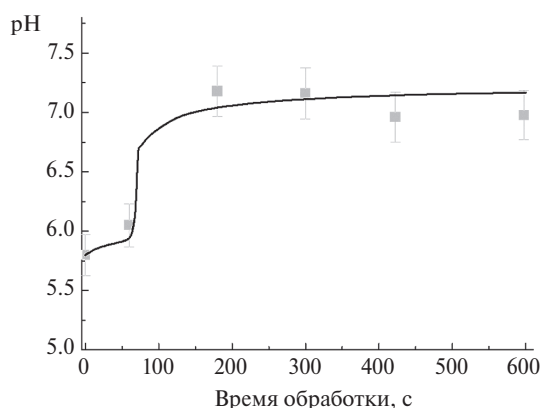
1	2	3	4
R82	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.1 \times 10^{-8}$	[54]
R83	$\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{e} + \text{H}_2\text{O}$	$2.2 \times 10^4$	[55]
R84	$\text{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$	$2.0 \times 10^{-2}$	[55]
R85	$\text{e} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$	$1.2 \times 10^7$	[55]
R86	$\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$	$1.8 \times 10^7$	[55]
R87	$\text{e} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$	$1.3 \times 10^7$	[55]
R88	$\text{e} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}$	$2.3 \times 10^7$	[55]
R89	$\text{e} + \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + 2\text{OH}^-$	$3.5 \times 10^3$	[55]
R90	$\text{e} + \text{OH} \rightarrow \text{OH}^-$	$3.0 \times 10^7$	[55]
R91	$\text{e} + \text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^-$	$2.2 \times 10^4$	[55]
R92	$\text{e} + \text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	$3.4 \times 10^4$	[55]
R93	$\text{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$	$5.5 \times 10^6$	[56]
R94	$\text{HO}_2 + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	1.75	[57]
R95	$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$	$2.50 \times 10^4$	*
R96	$\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	$4.0 \times 10^6$	[58]
R97	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$3.0 \times 10^{-6}$	[58]
R98	$\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^-$	$4.2 \times 10^5$	[58]
R99	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	$1.6 \times 10^6$	[58]
R100	$\text{O} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2^-$	$5.3 \times 10^6$	[58]
R101	$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$	$2.8 \cdot 10^7$	[59]
R102	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	$5.0 \times 10^{-2}$	[42]
R103	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	0.08	[60]
R104	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	3.6	[24]
R105	$\text{NO}_3^- + \text{H} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{OH}$	$1.0 \times 10^5$	[61]
R106	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{NO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \times 10^3$	[60]
R107	$\text{NO}_2^- + \text{e} \rightarrow \text{NO}_2^{2-}$	$5.9 \times 10^7$	[56]
R108	$\text{NO}_2^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}$	$2 \times 10^7$	[62]
R109	$\text{NO}_3^- + \text{e} \rightarrow \text{NO}_3^{2-}$	$1.1 \times 10^7$	[63]
R110	$\text{NO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}_2$	$2 \times 10^7$	[62]
R111	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$	$1.1 \times 10^{-4}$	[60]
R112	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	0.031	[60]
R113	$\text{Ni}^{2+} + \text{O}^- \rightarrow \text{NiO}^+$	$1.1 \times 10^5$	*
R114	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ONOOH}$	$3.2 \times 10^6$	[64]
R115	$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{ONOOH}$	$4.5 \times 10^6$	[64]
R116	$\text{ONOOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	0.9	[64]
R117	$\text{ONOOH} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	4.3	[64]
R118	$\text{HNO}_2 + \text{ONOOH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.52	[65]
R119	$\text{ONOOH} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	0.35	[64]
R120	$\text{ONOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$1.14 \times 10^{-4}$	[64]
R121	$\text{Ni}^{2+} + \text{e} \Rightarrow \text{Ni}^+$	$2.2 \times 10^7$	[66]

Примечание: \* – данная работа.

является равновесным. Но его можно описать формулой Больцмана до  $\sim 10$  колебательного уровня. При этом колебательная температура совпадает с температурой  $N_2(C^3\Pi)$  в пределах погрешности. Температуры газа составили  $T_g = 1200 \pm 100$  К, а величины приведенной напряженности электрического поля –  $(14 \pm 1.5)$  Td. Сумма катодного и анодного падения потенциала составляла  $(70 \pm 40)$  В независимо от тока разряда. Понятно, что анодное падение потенциала должно быть меньше этой величины. Диаметр положительного столба линейно зависел от тока разряда. Его величина на полувысоте столба увеличивалась от 1.1 мм до 1.7 мм при росте тока от 30 до 70 мА.

В табл. 2 приведены рассчитанные концентрации основных компонентов плазмы для тока разряда 40 мА. На рис. 1 приведен временной ход pH раствора, а на рис. 2 – изменение концентрации ионов  $Ni^{2+}$  в ходе воздействия разряда. Формально, кинетические кривые (рис. 2) соответствуют кинетическому закону

$$\frac{dN}{dt} = -K_C \times N + V \quad (1)$$



**Рис. 1.** Изменения pH раствора при токе разряда 40 мА и начальной концентрации 20 ммоль/л ( $1.2 \times 10^{19}$  см $^{-3}$ ). Точки – эксперимент. Линия – расчет.

где  $N$  – концентрация,  $K_C$  – эффективная константа скорости убыли концентрации,  $V$  – скорость образования ионов.

Решение (1) (кинетическая кривая) имеет вид

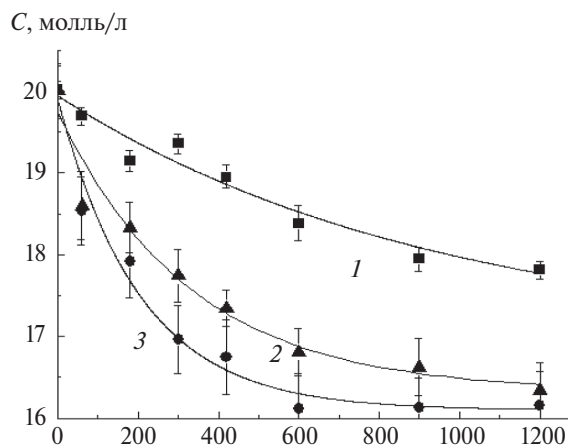
$$N(t) = \frac{V}{K_C} - \left( \frac{V - K_C \times N_0}{K_C} \right) \cdot \exp(-K_C \times t) \quad (2)$$

где  $N_0$  – начальная концентрация (при  $t = 0$ ).

Выражение (2) описывает кинетические кривые с коэффициентом детерминации  $R_2 \geq 0.95$ .

Результат обработки данных рис. 2 приведен в табл. 3.

Зависимость (1) может быть, если имеют место реакции, в которых  $Ni^{2+}$  вновь образуется из  $Ni(OH)_2$ . Произведение растворимости  $Ni(OH)_2$  для реакции  $Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 \downarrow$  равно  $2 \times 10^{-18}$  моль $^3$ /л $^3$ . Для pH = 7.1 это дает концентрацию  $Ni^{2+}$  в растворе 0.13 ммоль/л, что в более чем 100 раз ниже, чем используемые концентрации. Реакции  $Ni(OH)_2$  с другими компонентами раствора (перечислены в описании модели), которые приводили бы к образованию  $Ni^{2+}$ , невозможны. То есть наиболее вероятно, что  $V$  обусловлена поступлением ионов  $Ni^{2+}$  из



**Рис. 2.** Зависимость концентрации ионов  $Ni^{2+}$  от времени. Токи разряда 1–3 составляют 20, 40 и 60 мА соответственно. Начальная концентрация 20 ммоль/л ( $1.2 \times 10^{19}$  см $^{-3}$ ). Точки – эксперимент. Линии – расчет.

**Таблица 2.** Рассчитанные концентрации компонент для тока разряда 40 мА

Компонент	$O_2$	$O(^3P)$	NO	$NO_2$	$NO_3$	$H_2O_2$	$N_e$
Концентрация (см $^{-3}$ )	$1.2 \times 10^{18}$	$2.3 \times 10^{16}$	$3.3 \times 10^{16}$	$2.1 \times 10^{14}$	$2.1 \times 10^8$	$1.3 \times 10^{15}$	$5 \times 10^{12}$
Компонент	$H_2$	ОН	$HNO_3$	$HNO_2$	$O_3$	$HO_2$	$O^-$
Концентрация (см $^{-3}$ )	$2.2 \times 10^{13}$	$2.5 \times 10^{15}$	$1.4 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{14}$	$3.8 \times 10^{13}$	$1.6 \times 10^{13}$	$7.8 \times 10^{12}$



**Таблица 3.** Эффективная константа скорости убыли концентрации КС и скорости образования ионов V. Начальная концентрация ионов Ni<sup>2+</sup> равна 20 ммоль/л.

Ток разряда, мА	20	40	60
K <sub>C</sub> , 10 <sup>-3</sup> с <sup>-1</sup>	1.2 ± 0.4	3.8 ± 0.8	5.1 ± 0.7
V, 10 <sup>-2</sup> ммоль/(л × с)	2.1 ± 0.8	6.2 ± 1.3	8.1 ± 1.1

области раствора, которая не затронута действием разряда. Это поступление может обеспечиваться либо диффузией, либо дрейфом ионов Ni<sup>2+</sup> в электрическом поле. Ввиду того, что коэффициенты диффузии D ионов малы (типичные значения ~10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с [26]), то диффузия вряд ли ответственна за подпитку. Диффузионную константу скорости KD можно оценить по соотношению D/L<sup>2</sup> = KD. По порядку величины значение L равно глубине раствора. При L = 2 см величина KD ≈ 2.5 · 10<sup>-6</sup> с<sup>-1</sup>. Чтобы обеспечить VS = 0.08 ммоль/(л×с) и концентрации 20 ммоль/л константа скорости должна быть равна ~4 × 10<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup>, что на три порядка величины выше оцененного значения KD. Дрейфовая составляющая выглядит предпочтительнее. Так, если считать, что весь ток в растворе переносится ионами Ni<sup>2+</sup>, то оценка по току разряда дает близкие к найденным нами величинам V. Кроме того, величины V растут практически пропорционально току разряда. Поэтому при расчетах концентраций Ni<sup>2+</sup> величины V учитывались как дополнительный источник образования.

Используя кинетические данные мы определили скорость конверсии ионов V<sub>0</sub> при времени t → 0, энергетические выходы конверсии γ при времени t → 0 (число прореагировавших ионов на 100 эВ вложенной энергии) и степени конверсии ионов φ при времени 1200 с:

$$V_0 = (K_C \cdot N_0 - V) \tag{3}$$

$$\phi = \frac{N_0 - N(t = 1200s)}{N_0} \tag{4}$$

$$\gamma = \frac{V_0 \times V_S \times N_{AV} \times e \times 100}{P} \tag{5}$$

где V<sub>0</sub> скорость конверсии (моль/(л × с)), N<sub>AV</sub> – число Авогадро, e = 1.6 × 10<sup>-19</sup> – заряд электрона, P – мощность, вкладываемая в разряд (Вт).

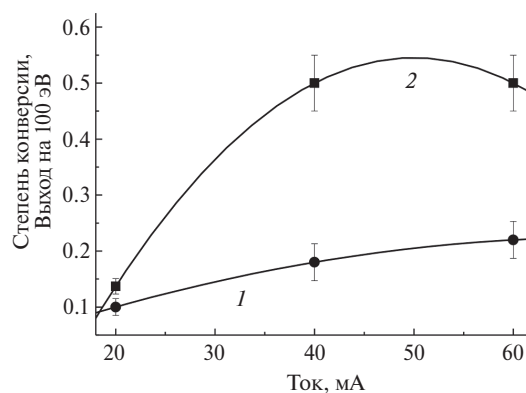
Результаты приведены на рис. 3. Отметим, что полученные энергетические выходы существенно превышают значения, полученные для разложения разнообразных органических соединений в их водных растворах [69, 70].

Мы можем приближенно (без учета влияния растворителя) оценить энергетику возможных

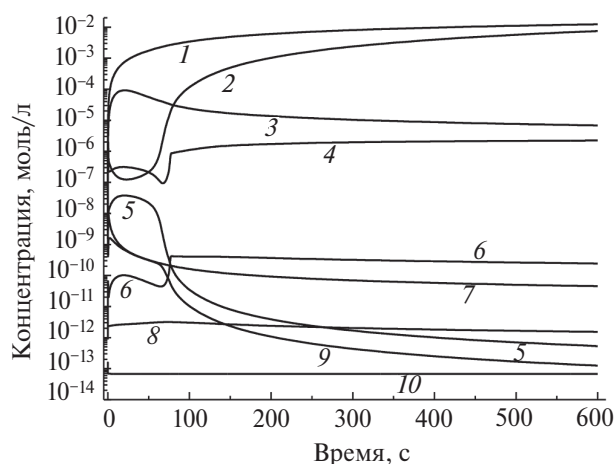
реакций восстановления ионов Ni<sup>2+</sup> (Ni<sup>2+</sup> + M → Ni<sup>1+</sup> + M<sup>+</sup>), используя энергии ионизации соответствующих компонентов. Первый потенциал ионизации Ni равен 7.6 эВ, а второй – 18.2 эВ. А потенциалы ионизации таких компонентов, как H, H<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, OH, O<sub>3</sub>, O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> лежат в интервале (10.9–15.4) эВ [71]. Следовательно, затраты энергии на реакции восстановления лежат в интервале от 0.3 до 4.8 эВ ~ (3400–56 000 К). Поэтому, в наших условиях, когда температура раствора не превышает 330 К, такие реакции маловероятны. Возможными реакциями являются реакции с отрицательно заряженными частицами, которые протекают без энергии активации. Поэтому в схему реакций для Ni<sup>2+</sup> были включены реакции с ионами OH<sup>-</sup> (R95, табл. 1), O<sup>-</sup> (R113) и сольватированными электронами (R121). Данные по константам скоростей R95 и R113 мы не обнаружили. Поэтому они подбирались в ходе расчетов.

В результате нам удалось согласовать данные по концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> и pH с экспериментом (рис. 1, 2). Результаты расчета концентраций некоторых других компонентов приведены на рис. 4.

Сравнение скоростей различных реакций позволяет определить механизмы формирования концентраций тех или иных компонентов раствора. С точки зрения синтеза твердых гидроксо-



**Рис. 3.** Степени превращения ионов Ni<sup>2+</sup> –1 и энергетические выходы превращения –2 ионов на 100 эВ.



**Рис. 4.** Зависимости концентрации компонентов от времени. Ток разряда 40 мА. Начальная концентрация ионов  $\text{Ni}^{2+}$  20 ммоль/л ( $1.2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). 1–10 – компоненты  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}^-$ , соответственно.

соединений, в первую очередь представляет интерес механизм формирования pH раствора, то есть реакции образования и гибели ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . При временах меньших  $\approx 80$  с основными реакциями образования  $\text{OH}^-$  являются реакции R93 ( $\text{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+\text{OH}^-$ ) и R62 ( $\text{OH}^+\text{NO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}_2$ ). Из-за сохранения потока электронов скорость R93 не зависит от времени. Примерно в два раза меньшей скоростью образования обладает реакция R72 ( $\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$ ). При временах более 80 с реакция R62 становится несущественной из-за быстрого уменьшения концентрации радикалов  $\text{OH}$  (рис. 4). Но примерно к этому же времени из-за накопления ионов  $\text{NO}_2^-$  становится значимой реакция R58 ( $\text{H} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}$ ). При всех временах реакция R93 является главной, а скорости реакций R58 и R72 примерно в 3 раза меньше. Таким образом из 22 реакций образования  $\text{OH}^-$  только 3 следует принимать в расчет. Скорость гибели  $\text{OH}^-$  практически полностью определяется реакцией образования гидроксида никеля R95 ( $\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$ ).

Главными реакциями образования  $\text{H}^+$ , протекающими с близкими скоростями, являются реакции R6 ( $\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ ) и R60 ( $\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}^{2-} + \text{H}^+$ ). А гибель ионов  $\text{H}^+$  полностью контролируется реакцией R23 ( $\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$ ).

Видно, что важным компонентом, влияющим на pH раствора, являются нитрит-ионы  $\text{NO}_2^-$ . Среди других частиц их концентрация макси-

мально (см. рис. 3). Основными каналами образования  $\text{NO}_2^-$  являются реакции R6 ( $\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ ) и R60 ( $\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+$ ). А расходование  $\text{NO}_2^-$  полностью контролируется реакцией R62 ( $\text{OH} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}_2$ ).

Интерес также представляют реакции, формирующие концентрацию  $\text{OH}$  радикалов. Основными источниками  $\text{OH}$  являются их поток из газовой фазы и реакции R105 ( $\text{NO}_3^- + \text{H} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{OH}$ ) и R72 ( $\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}^-$ ). Скорости всех трех составляющих примерно одинаковы. Гибель радикалов  $\text{OH}$  при временах меньших 80 с определяется реакцией R62 ( $\text{OH} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}_2$ ), а при больших временах полностью контролируется реакцией R60 ( $\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+$ ).

Кислород-азотсодержащие частицы играют важную роль в химических реакциях. Они изначально присутствуют в растворе в виде нитрат ионов  $\text{NO}_3^-$ . Но по мере горения разряда они также поступают из газовой фазы преимущественно в виде молекул  $\text{NO}$  (см. табл. 2). В жидкой фазе эти молекулы образуются также по реакции R58 ( $\text{H} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{NO}$ ). Скорость этой реакции примерно в 4 раза меньше скорости поступления из разряда. На коротких временах (меньше 80 с) скорость расходования  $\text{NO}$  определяется реакцией R80 ( $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_2$ ). При больших временах доминирующей реакцией является реакция R60 ( $\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+$ ).

Несмотря на то, что основных реакций, определяющих концентрацию какого-либо компонента, относительно немного (2–3 реакции), тем не менее, наши попытки сократить количество реакций были не очень успешными. Это связано с тем, что в этих реакциях появляются компоненты, для определения концентраций которых требуется принимать во внимание другие реакции. Так, для расчета концентрации ионов  $\text{OH}^-$  требуется знание наборов реакций с участием сольватированных электронов,  $\text{OH}$  и  $\text{H}$  радикалов, а также ионов  $\text{O}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложена модель, описывающая систему электрического разряда постоянного тока в воздухе, горящем над водным раствором нитрата никеля, который служил анодом.

Модель позволяет рассчитать концентрации различных частиц, как в зоне разряда, так и в водном растворе нитрата никеля, над которым горит разряд и который является анодом. Эта модель может быть также использована для описания кинетики процессов, протекающих при действии разряда в воздухе на водные растворы солей, содержащих ионы тяжелых металлов, таких как  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и других, способных образовывать нерастворимые гидроксиды. Модель является полуэмпирической, так как для ее применения требуются некоторые данные, которые определяются из опыта. Такими данными являются, например, приведенные напряженности электрических полей, газовые и колебательные температуры, коэффициенты аккомодации. Модель также может быть улучшена, путем увеличения ее размерности, а также путем введения в нее еще одной подсистемы, описывающей приэлектродную область (границу раздела плазма–раствор).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки РФ, проект № FZZW-2023-0010. Исследование проведено с использованием на ресурсах Центра коллективного пользования научного оборудования ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, № 075-15-2021-671).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R., Gardniers J.D.E., Graham W.G., Graves D.B., Hofman-Caris R.C., Maric D., Reid J.P., Ceriani E., Fernandez Riva D., Foster J.E., Garrick S.C., Gorbanev Y., Hamaguchi S., Iza F., Jablonowski H., Klimova E., Kolb J., Krcma F., Lukes P., Machala Z., Marinov I., Mariotti D., Mededovic Thagard S., Minakata D., Neyts E.C., Pawlat J., Petrovic Z.Lj., Pflieger R., Reuter S., Schram D.C., Schroter S., Shiraiwa M., Tarabova B., Tsai P.A., Verlet J.R.R., von Woedtke T., Wilson K.R., Yasui K., Zvereva G.* // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V. 25. P. 053002. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002>
2. *Kovacević V. V., Sretenović G. B., Obradović B. M., Kuraica M. M.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2022. V. 55. P. 473002. doi:10.1088/1361-6463/ac8a56
3. *Grinevich V.I., Kvitkova E.Y., Plastinina N.A., Rybkin V.V.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2011. V.31. P. 573. doi:10.1007/S11090-010-9256-1
4. *Jiang B., Zheng J., Qiu S., Wu M., Zhang Q., Yan Z., Xue Q.* // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 236. P. 348. doi:10.1016/j.cej.2013.09.090
5. *Foster J. E.* // *Phys. Plasmas.* 2017. V. 24. P. 055501. <https://doi.org/10.1063/1.4977921>
6. *Chen Q., Li J., Li Y.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V. 48. P. 424005. doi: 10.1088/0022-3727/48/42/424005
7. *Saito G., Akiyama T.* // *J. Nanomater.* 2015. V.16. P. 299. doi: 10.1155/2015/123696
8. *Horikoshi S., Serpone N.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 47196. doi: <https://doi.org/10.1039/C7RA09600C>
9. *Misra N.N.* // *Trends Food Sci. Technol.* 2015. V. 45. P. 229. doi:10.1016/j.tifs.2015.06.005
10. *Mu R., Liu Y., Li R., Xue G., Ognier S.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 296. doi:10.1016/j.cej.2016.03.054
11. *Puač N., Gherardi M., Shiratani M.* // *Plasma Process. Polym.* 2018. V. 15. P. 1700174
12. *Jablonowski H., von Woedtke T.* // *Clin. Plasma Med.* 2015. V. 3 P. 42. doi:10.1016/J.CPME.2015.11.003
13. *Friedman G., Friedman G., Gutsol A., Shekhter A.B., Vasilets V.N., Fridman A.* // *Plasma Process. Polym.* 2008. V. 5. P. 503. doi:10.1002/ppap.200700154
14. *Liu Z.C., Liu D.X., Chen C., Li D., Yang A.J., Rong M.Z., Chen H.L., Kong M.G.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015. V. 48. P. 495201. doi:10.1088/0022-3727/48/49/495201
15. *Liu Z.C., Liu D.X., Luo S.T., Wang W.T., Liu Z.J., Yang A. J., Rong Z., Chen H.L., Kong M.G.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2019. V. 52. P. 415201. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab2f07>
16. *Sakiyama Y., Graves D.B., Chang H.W., Shimizu T., Morfill G.E.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. V. 45. P. 425201. doi:10.1088/0022-3727/45/42/425201
17. *Liu Z.C., Lin D.X., Rong M.Z., Chen H.L., Kong M.G.* // *Plasma Process. Polym.* 2017. V.14. P. 1600113. doi: 10.1002/ppap.201600113
18. *Du J., Liu Z., Bai C., Li L., Zhao Y., Wang L., Pan J.* // *Europ. Phys. J. D.* 2018. V. 72. P. 179. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2018-90138-3>
19. *Lietz A.M., Kushner M.J.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. P. 425204. doi: 10.1088/0022-3727/49/42/425204

20. *Chen C., Liu D.X., Liu Z.C., Yang A.J., Chen H.L., Shama G., Kong M.G.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2014. V. 34. P. 403.  
doi: 10.1007/s11090-014-954
21. *Norberg S.A., Guy M., Parsey G.M., Lietz A.M., Johnsen E., Kushner M.J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. V. 52. P. 015201.  
doi: 10.1088/1361-6463/aae41e
22. *Verlackt C., Van Boxem W., Bogaerts A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 6845.  
doi: 10.1039/c7cp07593f
23. *Heirman P., Van Boxem W., Bogaerts A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 12881.  
doi: 10.1039/c9cp00647h
24. *Shutov D.A., Batova N.A., Smirnova K.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. V. 55. P. 345206.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac74f8>
25. *Shutov D.A., Smirnova K.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2023. V. 43. P. 577.  
<https://doi.org/10.1007/s11090-023-10322-1>
26. *Zheng Y., Wang L., Bruggeman P.* // J. Vac. Sci. Technol. 2020. V. A38. P. 063005.  
doi:10.1116/6.0000575
27. *Guschin A.A., Grinevich V.I., Kvitkova E.Yu., Gusev G.I., Shutov D.A., Ivanov A.N., Manukyan A.S., V.V. Rybkin V.V.* // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 65. P. 121.  
doi: 10.6060/ivkkt.20236607.6835j
28. *Smirnova K.V., Izykova A.A., Shutov D.A., Ivanov A.N., Manukyan A.S., Rybkin V.V.* // ChemChemTech. 2022. V. 65. P. 112.  
doi: 10.6060/ivkkt.20226512.6743
29. *Titov V.A., Rybkin V.V., Maximov A.I., Choi H-S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2005. V. 25. P. 503.  
doi: 10.1007/s11090-005-4996-z
30. *Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.L., Choi H-S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2006. V. 26. P. 543.  
doi: 10.1007/s11090-006-9014-6
31. *Bobkova E.S., Smirnov S.A., Zalipaeva Ya.V., Rybkin V.V.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2014. V. 34. P. 721.  
doi: 10.1007/s11090-014-9539-z
32. *Smirnov S.A., Shutov D.A., Bobkova E.S., Rybkin V.V.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. P. 639.  
doi: 10.1007/s11090-015-9626-9
33. *Shutov D.A., Smirnov S.A., Bobkova E.S., Rybkin V.V.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. P. 107.  
doi:10.1007/s11090-014-9596-3
34. *Shutov D.A., Smirnov S.A., Rybkin V.V.* // High Energy Chem. 2014. V.48. P. 502.  
doi: 10.1134/S0018143914060071
35. *Bobkova E.S., Rybkin V.V.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. P. 133.  
doi: 10.1007/s11090-014-9583-8
36. *Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.W., Wolke R., Nowacki P., Zellner R.* // J. Atmos. Chem. 2000. V. 36. P.231.  
doi:10.1002/bbpc.19920960347
37. *Pastina B., LaVerne J.A.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 40. P. 9316.  
doi: 10.1021/jp012245j
38. *Van Gils C.A.J., Hofmann S., Boekema B.K.H.L., Brandenburg R., Bruggeman P.J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 175203.  
doi: 10.1088/0022-3727/46/17/175203
39. *Buehler R.E., Staehelin J., Hoigne J.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 2560.  
doi: 10.1021/j150656a026
40. *Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 2962.  
doi: 10.1021/ic00213a018
41. *Pandis S.N., Seinfeld J.H.* // J. Geophys. Res. 1989. V. 94. P. 1105.  
doi:10.1029/JD094iD01p01105
42. *Shibata T., Nishiyama H.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 105203.  
doi: 10.1088/0022-3727/47/10/10520
43. *Loegager T., Sehested K.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 10047.  
doi: 10.1088/0022-3727/47/10/10520
44. *Field R.J., Noyes R.M., Postlethwaite D.* // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 223.  
doi: 10.1021/j100544a002
45. *Rabani J., Matheson M.S.* The pulse radiolysis of aqueous solutions of potassium ferrocyanide // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 761.  
doi: 10.1021/j100875a025
46. *Sehested K., Holcman J., Bjergbakke E., Hart E.J.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P.2066.  
doi: 10.1021/j100208a031
47. *Goldstein S., Squadrito G.L., Pryor W.A., Czapski G.* // Free Radic. Biol. Med. 1996. V. 21. P. 965.  
doi: 10.1016/S0891-5849(96)00280-8
48. *Halpern J., Rabani J.* // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 699.  
doi: 10.1021/ja00956a015

49. *Gils C.A.J., Hofmann S., Boekema B.K.H.L., Brandenburg R., Bruggeman P.J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 175203.  
doi: 10.1088/0022-3727/46/17/175203
50. *Coddington J.W., Hurst J.K., Lyman S.V.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 2438.  
doi: 10.1021/ja982887t
51. *Exner M., Herrmann H., Zellner R.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 470.  
doi:10.1002/bbpc.19920960347
52. *Barzaghi P., Herrmann H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 3669.  
doi: 10.1039/B201652D
53. *Rudich Y., Talukdar R.K., Ravishankara A.R., Fox R.W.* // J. Geophys. Res. 1996. V. 101. P. 21023.  
doi:10.1029/96JD01844
54. *Shigeo D., Fumiyoshi T., Tsuneo W.* // JPN J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. 4914.  
doi: 10.1143/JJAP.39.4914
55. *Zhang J., Chen J., Li X.* // J. Water Resour. Prot. 2009. V. 1. P. 99.  
doi: 10.4236/jwarp.2009.12014
56. *Rumbach P., Bartels D.M., Sankaran R.M., Go D.B.* // Nat. Comm. 2015. V. 6. P. 7248.  
doi: 10.1038/ncomms8248
57. *Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.L.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. P. 1041.  
doi:10.1063/1.555739
58. *Knipping E.M., Dabdub D.* // J. Geophys. Res. Atmos. 2002. V. 107. P. 4360.  
doi:10.1029/2001JD000867
59. *Barat F., Gilles L., Hickel B., Lesigne B.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 2177.  
doi: 10.1021/j100683a019
60. *Anbar M., Taube H.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 6243.  
doi:10.1021/ja01653a007
61. *Loegager T., Sehested K.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6664.  
doi: 10.1021/j100141a025
62. *Benderskii V.A., Krivenko A., Ponomarev E., Fedorovich N.* // Elektrokhimiya. 1987. V. 23. P. 1435.
63. *Elliot A.J., McCracken D.R., Buxton G.V., Wood N.D.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1990. V. 86. P.1539.  
doi: 10.1039/FT9908601539
64. *Goldstein S., Lind J., Merenyi G.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2457.  
doi: 10.1021/cr0307087
65. *Merenyi G., Lind J., Czapski G., Goldstein S.* // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 3796.  
doi: 10.1021/ic025698r
66. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 513.  
doi:10.1063/1.555805
67. *Gear C.W.* // Math. Comput. 1973. V. 27. P. 673.  
doi:10.2307/2005674
68. *Соколов А.Н.* // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2012. № 2. С. 88.
69. *Bobkova E.S., Rybkin V.V.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2015. V. 35. P. 133.  
doi: 10.1007/s11090-014-9583-8
70. *Malik M.A.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2010. V. 30. N 1. P. 21.  
doi: 10.1007/s11090-009-9202-2
71. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.

## SIMULATION OF PROCESSES INITIATED IN NICKEL NITRATE AQUEOUS SOLUTION BY AN ATMOSPHERIC PRESSURE DC GAS DISCHARGE

D. A. Shutov<sup>a,\*</sup>, A. N. Ivanov<sup>a,\*\*</sup>, P. A. Ignat'eva<sup>a,\*\*\*</sup>, and V. V. Rybkin<sup>a,\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup>*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

*\*e-mail: shutov@isuct.ru*

*\*\*e-mail: ivanovan@isuct.ru*

*\*\*\*e-mail: poliv3@mail.ru*

*\*\*\*\*e-mail: rybkin@isuct.ru*

We propose a 0-D model describing processes in a system comprising an atmospheric pressure DC discharge and aqueous nickel nitrate solution. The model is represented as two coupled subsystems: plasma and solution. Characteristics of the discharge plasma have been determined by jointly solving the Boltzmann equation for electrons; equations of vibrational kinetics for the ground states of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O molecules; and equations of chemical kinetics (328 reactions, 34 components). In doing so, use was made of experimentally determined reduced electric field strength and vibrational and gas temperatures. The kinetics of the processes in the solution included 121 reactions and 34 components. The calculation results agree with experimental data on the vibrational temperatures of N<sub>2</sub>(X) molecules, the kinetics of the decrease in Ni<sup>2+</sup> concentration, and the variation in solution pH. We have determined the degree of Ni<sup>2+</sup> conversion and the energy yield of conversion and identified the mechanisms that determine the concentration of the major solution components.

*Keywords:* discharge, solution, nickel nitrate, simulation