CHEMIA 19

P.3345 63

IWO POLLO

WPŁYW PARAMETRÓW ELEKTRYCZNYCH WYŁADOWAŃ ŚWIETLĄCYCH NA STACJONARNE STĘŻENIA TLENKÓW AZOTU

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYT NAUKOWY Nr 89 – GLIWICE 1963

SPIS TREŚCI

	Str
OD AUTORA	3
1 WSTEP	. 5
11 Drg bistowromy	
1.1. Rys historyczny	. 0
ninach azotowo-tlenowych	. 8
1.3. Przegląd prac nad otrzymywaniem tlenku azotu w wyłado	- 11
14 Col progy	. 17
	. 11
2. CZĘSC BADAWCZA	. 18
2.1. Rozważania teoretyczne	. 18
2.1.1. Zależność stacjonarnego stężenia tlenku azotu w wyła	
	. 18
2.1.2. Ogólna dyskusja wyprowadzonej zależności	. 22
2.2. Cześć doświadczalna	. 24
2.2 1. Aparatura	. 24
2.2.1.1. Zasilanie i strefa cyrkulacji gazów.	. 24
2.2.1.2. Reaktor	. 26
2.2.1.3. Cześć elektryczna aparatury	. 26
4.2.1.4. Geometryczna charakterystyka aparatury	. 29
2.2.1.5. Elektryczna charakterystyka wyładowań .	. 30
2.2.2. Metodyka	. 47
2.2.2.1. Przygotowanie mieszanin gazowych	. 47
2.2.2.2. Napełnianie [®] aparatury	. 47
2.2.2.3. Prowadzenie eksperymentów	. 48
2.2.2.4. Metody analityczne	. 48
2.2.3. Wyniki doświadczeń	. 50
2.2.4. Omówienie wyników	. 57
2.2.4.1. Zależność stacjonarnego stężenia NO od natężenia	a
prądu dla różnych ciśnień i różnych mieszania	1
azotowo-tlenowych	. 57
2 2.4.2. Zależność stacjonarnego stężenia NO od cisnienia dla	a
tlenowych	. 65
2243 Warunki i formy przejawiania się aktywacji elektry	
cznej i termicznej w wyładowaniach świetlących	. 71
2.2.4.4. Analiza zgodności uzyskanych danych z wyprowadzo	-
nym równaniem	. 84
2.2.4.5. Analiza odchyleń danych doświadczalnych od wypro	-
wadzonego wzoru	. 87
3. WNIOSKI KOŃCOWE	. 91
TITEPATIRA	. 93

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 89

IWO POLLO

P.3345 63

WPŁYW PARAMETRÓW ELEKTRYCZNYCH Wyładowań świetlących Na stacjonarne stężenia tlenków azotu

PRACA HABILITACYJNA Nr 29

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 12. VI. 1963 r.

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Iwo Pollo

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula



ADRES REDAKCJI

Katedra Technologii Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego

Gliwice, ul. M. Strzody 19 tel. 51-54

P. 3, 376/63

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej Gliwice, ul. Konarskiego 23

Nakład 200+45 egz.	Objętość ark. wyd. 5,12 ark. druk. 6,5
Papier offsetow	y kl. V, 70×100, 70 g
Oddano do wykonania 28. VI. 1963 r.	Podpisano do druku 12. VIII. 1963 r.
Druk ukończo	no 20. VIII. 1963 r
Zam. 990 D	-22 Cena zł 6,40

Zakład Graficzny Politechniki Śląskiej w Gliwicach

OD AUTORA

Badania reakcji chemicznych w polu wyładowań elektrycznych w gazach. od lat prawie dwustu są przedmiotem stałych zainteresowań naukowych. lecz prowadza je nieliczne raczej ośrodki naukowe. Zapoczątkowane w Anglii w XVIII w .. rozwijane w Anglii i Francji w wieku XIX. osiagneły rozkwit w pierwszych latach bicżącego stulecia w Niemczech, Francji, Szwajcarii, Norwegii, Również polscy badacze mają do zanotowania poważne osiągnięcia w tej dyscyplinie, Współcześnie liczba laboratoriów prowadzących na większą skalę prace z elektrochemii gazowej ogranicza się do kilku (Związek Radziecki, Szwajcaria, Stany Zjednoczone, Indie). Myśl wznowienia tradycji naukowych w kraju podjał wkrótce po wyzwoleniu prof. dr inż. Stefan Pawlikowski, początkowo w laboratorium badawczym Zakładów Chemicznych w Dworach k.Oświęcimia, a następnie w Katedrze Technologii Wielkiego Przemysłu Nicorganicznego Politechniki Ślaskiej, Jemu też składam serdeczne podziekowanie za zainteresowanie ta tematyka i ukazanie jej perspektyw rozwojowych.

Uważam również za swój obowiązek dać wyraz wdzięczności Panom Profesorom i Panu Dziekanowi, jak i całej Radzie Wydziału Chemicznego za pełne życzliwości poparcie, Panu Rektorowi Politechniki Śląskiej i Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego za umożliwienie odbycia stażu naukowego w jednym z najznakomitszych ośrodków gazowej elektrochemii, jakim jest Uniwersytet Moskiewski i wreszcie Panu Profesorowi J.N. Jeriominowi i Panu Docentowi A.N. Malcewowi, którym zawdzięczam bezpośrednio wykonanie doświadczeń do przedstawianej tu pracy.

Dziękuję również władzom Uczelni i Ministerstwu za przyznanie stypendium habilitacyjnego, które stworzyło mi dogodne warunki w ostatniej fazie pracy.

3

1. WSTEP

1.1. Rys historyczny

Niewiele jest zapewne reakcji chemicznych, które odegrałyby równie doniosłą rolę w historii rozwoju wiedzy o ma~ torii. jak bezpośrednia synteza tlenków azotu z pierwiastkow. Proces ten, z pozoru bardzo prosty, do dziś kryje wiele spornych problemów, a bezpośredni produkt utlenienia azotu tlenem stanowi monotlenek azotu NO, jedna z najciekawszych substancji, jaką dotąd poznano. Rola tej reakcji w historii chemii wynika niewatpliwie i stad. że tlenek ów. połączenie wysoce endotermiczne i równocześnie bardzo trwałe, jest związkiem dwóch najpospolitszych gazów, a zarazem stanowi produkt pośredni w procesie otrzymywania jednego z podstawowych wytworów współczesnego przemysłu chemicznego kwasu azotowego. Toteż reakcja syntezy tlenku azotu była wielokrotnie badana w obu kierunkach w warunkach bardzo różnych, w szerokim zakrosje temperatury, ciśnienia, Najbardziej wszakże typowym, klasycznym już chyba procesem jest omawiana reakcja dla elektrochemii gazowej.

Pierwsze syntezy tlenku azotu dokonane zostały jeszcze w XVIII w. przez Cavendisha i Priestleya [1,2]. Znali oni wiele własności "powietrza saletrzanego", jak nazywano wówczas tlenek azotu, a w szczególności jego łatwość wiazania tlenu, Cavendish zastosował nawet związek ten w przeprowadzonej przez siebie analizie powietrza. Przepuszczał mianowicie iskry elektryczne przez powietrze zawierające nadmiar tlenu w stosunku do azotu aż do chwili, gdy nie następowało dalsze zmniejszanie objętości. Nadmiar tlenu usuwał spalajac w przestrzeni eudiometru fosfor, a powstający pieciotlenek rozpuszczał się w wodzie. Dowiódł w ten sposób. że powietrze atmosferyczne zawiera dwa składniki, zdolne reagować ze sobą pod wpływem dziąłania iskry elektrycznej w kierunku wytwarzania "powietrza saletrzanego". Po przeprowadzonym eksperymencie Cavendish otrzymywał jako pozostałość ok. 1% gazów w stosunku do ilości powietrza wziętego do doświadczeń, Pozostałość te stanowił gaz całkowicie bierny i nierozpuszczalny w wodzie. Na świadome wszakże odkrycie

gazów szlachetnych w tym okresie, gdy najwybitniejsi chemicy hołdowali teorii flogistonowej było jeszcze o 100 lat za wcześnie.

Lata następne, prawie cały wiek XIX - to okres na przemian wzrastania i słabnięcia zainteresowań tlenkiem azotu i reakcją jego syntezy. Główne badania idą w kierunku poznania własności tego połączenia - obok podobnych badań dotyczących dziesiątków innych substancji.

Odkrycie ozonu i warunków jego syntezy w cichych wyładowaniach elektrycznych dały asumpt do snucia pierwszych teorii utlenienia azotu tlenem w wyładowaniach elektrycznych, które przebiega jakoby z pierwotnym powstawaniem ozonu, stanowiącvm utleniacz na tyle energiczny, że jest zdolny reagować także z azotem. Wynalazek cewki indukcyjnej dającej lepsze wydajności prądowe od maszyn elektrostatycznych stosowanych w wieku poprzednim sprowokował też pierwsze pomysły technologiczne, czego wyrazem jest uzyskanio już w roku 1859 patentów na sposób otrzymywania tlenków azotu w wyładowaniach elektrycznych przez Francuzkę L.J.Lefebure [3]. Wkrótce później wszechstrome zainteresowania Marcelin Berthelota nie ominęły zarówno samego procesu, jak i związku będącego jego produktem, a którego wartość praktyczną zaczęto już właściwie oceniać. Berthelot wyraził pogląd [4], że istotnym czynnikiem aktywującym synteze NO w wyładowaniach elektrycznych jest wysoka temperatura wyładowań. Argumentem był m.in. fakt eksperymentalny, że w wyładowaniach cichych, "zimnych", z mieszanin tlenowo-azotowych powstaje co najwyżej ozon. ale nie tlenek azotu, który syntetyzować można tylko w wyładowaniach iskrowych.

Deficyt azotu związanego na rynku światowym i równocześnie odkrycie zjawiska łuku elektrycznego wraz z wynalezieniem urządzeń elektrycznych umożliwiających podtrzymywanie tego nowego typu wyładowań spowodowało na szeroką skalę zakrojone prace nad syntezą NO w wyładowaniach elektrycznych. W niektórych przypadkach pierwotnym celem było zastosowanie łuku dla celów oświetleniowych, a powstające tlenki azotu stanowiły produkt wówczas kłopotliwy [5]. Analizując sytuację na rynku azotowym i zestawiając z możliwościami syntezy NO w łuku W.Crookes [6] mógł już wystąpić ze swym historycznym zdaniem: azot jest gazem palnym! Powietrze atmosferyczne może w pewnych warunkach palić się płomieniem. Oto niewyczerpane źródło azotu dla potrzeb rolnictwa i techniki.

Niczwykle burzliwy rozwój chemii i technologii procesu wiazania azotu atmosferycznego w wyładowaniach elektrycznych, jaki miał miejsce w ciągu szeregu następnych lat, związany był głównie z badaniami reakcji zachodzącej w łuku elektrycznym. Należy jednak podjąć zastrzeżenie, że wówczas jak i zresztą do niezbyt odległych czasów, rozgraniczenie między wyładowaniami łukowymi a świetlącymi pod ciśnieniem rzędu dziesiątek i setek torr nie było ani jednoznaczne, ani tym bardziej zdefiniowane. Niewątpliwie, jak to wynika m.in. z przedstawionej w dalszym ciągu pracy, z punktu widzenia prowadzenia reakcji chemicznych różnica między wyładowaniami łukowymi a świetlącymi (tlejącymi, jarzącymi) jest istotna lecz istnieje zakres przejściowy, w którym własności obu rodzajów wyładowań są zbliżone. Zasadniczym kryterium rozróżniającym je jest izotermiczność (łuk) względnie nieizotermiczność (wyładowania świetlące) gazu zjonizowanego w strefie wyładowań ("plazmy" czy raczej "pseudoplazmy" wyładowań)

W związku z pracami prowadzonymi przez różnych autorów w sposób zasadniczo odmienny i przypadkowy pojawił się problem natury dość zasadniczej: czy proces utleniania azotu tlenem w wyładowaniach elektrycznych jest procesem termicznym, a wydajności można określić stałymi równowagi znalezionymi przez Nernsta [7.8.9] i Jellinka [10]. czy też mamy tu do czynienia ze swoistą aktywacją natury elektrycznej, doprowadzająca do wyników niezgodnych z wyliczeniami termodynamicznymi. Przyczyną nieporozumień były m.in. wzmiankowane wyżej różnice w prowadzeniu doświadczeń i zaniedbywanie uwzględnienią szcregu wpływów ubocznych. Na ogół zwolennikami teorii aktywacji "termicznej" byli autorzy pracujący z łukiem elektrycznym dużej mocy i stosujący ciśnienie atmosferyczne. Ci uzyskiwali stężenia NO w produkcie nie wyższe. niż 55, co było zgodne z danymi Nernsta. Zastosowanie wszakże "łuku pod obniżonym ciśnieniem", zwłaszcza przy równoczesnym chłodzeniu przestrzeni reakcyjnej, prowadziłodo wydajności ok. dwukrotnie większych [11, 12, 13, 14, 15]. To przeczyło wnioskom płynącym z równań termodynamicznych. Obniżanie ciśnienia wyładowań powoduje obniżenie napięcia zapalania i moc wyładowań, a tym samym temperatury. Dopiero znacznie później Tartar, Collin i Perkins zajęli się tym zagadnieniem [16,17] i wykazali różnicę między zakresem wyładowań łukowych i świetlących z punktu widzenia prowadzenia w nich reakcji syntezy tlenku azotu. Wykazali oni, że stosując "kuk" pod ciśnieniem obniżonym wystepuja zjawiska uzyskiwania steżeń ponadrównowagowych, odpowiadających zakresowi aktywacji "elektrycznej". Pod ciśnieniem bliskim atmosferycznemu zjawiska termiczne łuku dominują i mamy do czynienia z aktywacją "termiczną". Ogólniej sformukował to zagadnienie Briner [18.19]: wynik działania wyładowań elektrycznych stanowi sumę

x) Fizykalne kryterium to spadek napięcia katodowego.

czy raczej wypadkową wielu czynników, jak temperatura, swobodne elektrony, zjawiska fotochemiczne. Zależnie od warunków prowadzenia procesu jeden z tych czynników może się okazać decydujacy. Jeśliby natomiast konieczne było przyjęcie w każdym przypadku aktywacji "termicznej", to z przyczyn ekonomicznych synteza NO z powietrza w wyładowaniach elekt trycznych nie miałaby żadnej przyszłości przemysłowej [20]. O ile to zdanie wypowiedziane 35 lat temu jest jeszcze aktualne względnie jak długo tę aktualność zachowa, trudno orzec. Postępy energetyki mogą łatwo zrewolucjonizować pojęcia o ekonomiczności wydajności energetycznych procesu, z drugiej jednakże strony uzyskiwane w toku syntezy w łuku stężenia NO w gazach nitrozowych nie przekraczają 4%, co wymaga instalacji absorpcyjnych dużej objętości. Stąd zainteresowania ostatnich dziesiątek lat poszły nie tyle w kierunku rozwoju metod łukowych, ile w kierunku badania syntezy NO w formach wyładowań, w których spodziewać się można wyższych stężeń NO w produkcie. Do takich należa też wyładowania świetlące.

1.2. Zagadnienie równowagowych stężeń tlenku azotu w mieszaninach azotowo-tlenowych

W związku z podjęciem szeroko zakrojonych prac nad syntezą tlenku azotu w kuku elektrycznym bardzo istotne było określenie stałej równowagi dla różnych temperatur reakcji:

 $N_2 + O_2 = 2 NO$

Po mało dokładnych pomiarach Muthmana i Hofera [21] wyznaczenie stałej równowagi podjął Nernst [7,8,9]. Dokonał on szeregu precyzyjnych pomiarów przepuszczając mieszaniny azotowo-tlenowe przez ogrzewaną do wysokiej temperatury kapilarę irydową. Bezpośrednio po wyjściu z kapilary gazy były gwałtownie chłodzone, co sprzyjało "zamrożeniu" stanu równowagi, jako, że szybkość rozkładu NO w temperaturze poniżej 1000°C jest już niewielka. Wychodząc z czystego tlenku azotu lub jego mieszanin z azotem albo tlenem mógł sprawdzić słuszność dat na przykładzie reakoji rozkładu. Dane uzyskane w temperaturze poniżej 2000° Nernst ekstrapolował stosując równanie van't Hoffa:

 $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$

Po uwzględnieniu dat eksperymentalnych, przyjmując ciepło tworzenia tlenku azotu 43200 cal/dwa mole NO Nernst uzyskał ostatecznie wzór na stałą równowagi $K = \frac{NO^2}{(N_2) \cdot (O_2)}$ w postaci logarytmicznej:

$$1/2 \log K = -\frac{4726}{m} + 0,326$$

Otrzymana funkcja ("izochora Nernsta") jest funkcją monotonicznie rosnącą, z czego wynika postulat monctonicznego wzrostu stężenia równowagowego NO w mieszaninach azotowo-tlenowych ze wzrostem temperatury. Zgodnie z prawem działania mas, zmiana ciśnienia nie powinna przy tym wpływać na zmianę stanu równowagi, Rozwiązania szczegółowe izochory Nernsta dają dla temperatury 1500°K stężenie równowagowe NO w powietrzu wynoszące ok. 0,1%, w temperaturze 2202°K - 1,0%, w temperaturze 3324°K - 5% i wreszcie przy 4381°K 10% NO. Jeszcze wyższe stężenia wymagają zgodnie z równaniem bardzo już wysokiej temperatury, 20 procentom NO w stanie równowagi odpowiada temperatura 6935°K, a 25% NO - 9094°K. Haber i König [11] dokonali poprawki w obliczeniach Nernsta. przyjmując nieco imą wartość ciepła tworzenia NO. co nie zmieniło ogólnego, nie kwestionowanego ówcześnie charakteru zależności.

E.Briner [22] już wkrótce po ukazaniu się omawianych tu prac nad stanami równowagi w układzie azot-tlen-tlenek azotu wypowiedział pogląd, że wzory te zawierają istotny błąd wynikający z nieuwzględnienia reakcji dysocjacji tlenku azotu na atomy, która to reakcja czyni niedopuszczalne ekstrapolowanie izochory Nernsta w sposób nieograniczony. Spodziewać się należy, że wzięcie tego zjawiska pod uwagę powinno doprowadzić do wystąpienia na zależności równowagowego stężenia NO od temperatury maksimum. Briner na podstawie prowizorycznych obliczeń doszedł do wniosku, że najwyższe osiągalne na drodze termicznej stężenia NO uzyskiwane być powinny w temperaturze ok. 3500°K, a dalsze podniesienie temperatury układu spowodować może jedynie obniżenie równowagowego steżenia NO. Bardziej dokładnych obliczeń Briner dokonał znacznie później, wyznaczając maksimum na temperature ok. 3000°. przy czym wartość tego maksimum wynosiła dla powietrza ok.45 [23.24], Kolejno obliczeniem stałych równowagi dla omawianej rcakcji zajął się Zeise [25]. Uwzględniając reakcje syntezy tlenku azotu z pierwiastków oraz dysocjację NO, N2 i O2 na

9

atomy i posługując się nowymi danymi literaturowymi dotyczącymi entalpii tych reakcji zestawił on stałe równowagi wszystkich tych procesów. Wynika z nich, że z 20% NO, które w temperaturze 4000°K.powinny się wytworzyć z cząsteczkowego tlenu i azotu - około 92% ulega dysocjacji na atomy. Dysocjacja bowiem, również wysoce endotermiczna reakcja, konkuruje w wysokich temperaturach skutecznie z reakcją syntezy. Dysocjacja substratów niezależnie od powyższego zmniejsza stężenie cząsteczek N₂ i O₂, których obecność jest wymagana zgodnie z równaniem na stałą równowagi.

Ostatnie opublikowane obliczenia pochodzą z prac Jeriomina i Malcowa [26] oraz E.van Beek-Visser [27]. Autorzy radzieccy wyszli z danych tormochemicznych, badaczka norweska z danych spektroskopowych, dokonując obliczeń na podstawie sumy stanów. Wyniki te są zgodne całkowicie i wynika z nich. że maksimum równowagowego stężenia NO w gazach nitrozowych wynosić może w przypadku powietrza lub mieszaniny zawierającej tlen i azot w stosunku 4:1 - około 5% (4.98-5.1), w mieszaninie stechiometrycznej zaś 6.5%. Obniżenie ciśnienia nie zmienia stężeń reagentów podstawowej reakcji N2+02 = 2 NO, ale zwiększa znacznie możliwość dysocjacji wszystkich substancji występujących w tym równaniu na atomy, które to reakcje przebiegają ze wzrostem objętości. Dlatego też odpowiednie maksimum jest w przypadku ciśnienia 50 mm Hg znacznie niższe i występując przy temperaturze 3000°K odpowiada dla mieszanin azotowo-tlenowych o stosunku substratów 1:4 lub 4:1 ok. 3.2% i dla mieszaniny stechiometrycznej 1:1 - ok.4% NO.

Najwyższe więc osiągalne na drodze syntezy termicznej stężenia NO przy użyciu powietrza jako substratu nie mogą przekraczać ok. 5% a przy użyciu mieszaniny stechiometrycznej - ok. 6,5%. Wartości te odpowiadają niemal dokładnie najwyższym stężeniom, jakie uzyskiwano w łuku elektrycznym. Niezależnie więc od założonego mechanizmu "aktywacji" w łuku elektrycznym końcowy efekt odpowiada termodynamicznemu stanowi równowagi w temperaturze rzedu 3500°C. Przemawia to za "termicznym" charakterem procesu. O ile pierwotnie wysuwano przypuszczenie, że w samym kuku stężenie. NO są znacznie wyższe i że tylko zewnętrzna "aureola" łuku powoduje rozkład wytworzonego NO, o tyle współcześnie przeważa poglad, że w łuku elektrycznym jako ośrodku izotermicznym decydującą rolę w procesach chemicznych odgrywa jednak wysoka temperatura i wobec tego doskonalenie procesu nie może prowadzić do poprawy wydajności reakcji.

Inaczej sprawa przedstawia się w przypadku prowadzenia procesu w wyładowaniach elektrycznych świetlących, występujących pod obniżonym ciśnieniem, a zwłaszcza w warunkach chłodzenia strefy reakcyjnej, a także w niektórych innych, bardziej "zimnych" formach wyładowań, jak np. snopiaste, bezelektrodowe. Jako też wszystkie uzyskiwane "ponadrównowagowe" stężenia NO w wyniku syntezy tego związku z pierwiastków następowały w tego typu wyładowaniach.

Opublikowany dotad materiał doświadczalny pozwala przy tym na stwierdzenie, że w pewnym zakresie ciśnień obniżenie ciśnienia sprzyja wzrostowi wydajności syntezy, podobny wpływ ma też chłodzenie strefy reakcyjnej. Istnieje zatem zakres warunków, w których czymnik aktywacji elektrycznej w odniesieniu do rozpatrywanej reakcji dominuje i w których osiągane stężenia NO nie są "równowagowe" w sensie termodynamicznym. Ponieważ jednak koncentracje NO przy danych parametrach procesu osiągają wartość stałą i powtarzalną, uważane być one mogą za stacjonarne, pseudorównowagowe. Wśród różnych rodzajów wyładowań elektrycznych szczególną ciekawość budzić pod tym względem muszą wyładowania świetlace i tzw. kuk świetlacy, występujące w zakresie ciśnień od dziesiatków do setek mm Hg. Otrzymywane przy tym ilości NO dają się zanalizować z dostateczną dokładnością na drodze czysto chemicznej, a wyniki uzyskiwane dla ciśnień tego rzędu mogą w pewnej perspektywie nadawać pracom aspekt praktyczny, czy nawet technologiczny.

1.3. Przegląd prac nad otrzymywaniem tlenku azotu w wyładowaniach elektrycznych świetlących

Wpływ warunków prowadzenia procesu (w tym parametrów elektrycznych) na ustalające się wydajności materiałowe i energetyczne reakcji syntezy tlenku azotu w wyładowaniach elektrycznych świetlących był przedmiotem licznych stosunkowo badań od pierwszych lat XX wieku. Wśród ogłoszonych prac wyróżnić można kilka grup publikacji. Pierwsze, jakie na ten temat się ukazały, zawierają już pewne bardzo interesujące i dość ścisłe dane. I tak Haber i Konig [11] znaleźli, że stosując "łuk elektryczny pod obniżonym ciśnieniem" (100 mm Hg) oraz chłodząc intensywnie reaktor zbudowany w kształcie kapilary otrzymuje się w produkcie gazy nitrozowe zawierające 9,8% NO, jeśli gazem wyjściowym było powietrze; 14,4%, jeśli wychodzono z mieszaniny stechiometrycznej i 12,77% z substratów zawierających tlen i azot w stosunku 4:1. O uzyskaniu "ponadrównowagowych" stężeń NO donoszą również Briner i Durand [15], w wyładowaniach podobnego typu. W tym początkowym okresie ustalono w zasadzie podstawową różnicę między termiczną aktywacją w łuku pod ciśnieniem atmosferycznym a elektryczną aktywacją w wyładowaniach świetlących, uwidoczniającą się w szczególności przy prowadzoniu reakcji pod ciśnieniem obniżonym do ok. 100 mm Hg.

Do następnej grupy zaliczyć należy prace Tartara, Perkina i Colinsa [16,17]. Są to pierwsze gruntowniejsze studia obejmujące doświadczenia nad syntezą NO w zakresie oiśnień poniżej 1 atm, podjęte w warunkach przepływu substratów gazowych przez strefę wyładowań. Otrzymali oni dla trzech "typowych" mieszanin tlenowo-azotowych (N2:02 = 1:1; 1:4; 4:1) wykresy zależności stacjonarnych stężeń NO od ciśnienia z maksimum przy 100 mm Hg, przy czym najwyższe maksimum dla mieszaniny stechiometrycznej wyniosło w ich doświadczeniach 13,1%, natomiast dla "odwrotnego powietrza" (mieszaniny N2:02 = 1:4) 12,2% i dla powietrza 8,8%. Ze wzrostem ciśnienia obserwowali tendencję odpowiednich krzywych do zbliżania się. Wydajność energetyczna procesu według ich danych wzrastała monotonicznie ze wzrostem ciśnienia. Wykazana przykładowo zależa ność stacjonarnego stężenia NO od natężenia prądu posiada dla rozważanego przez autorów ciśnienia bliskiego 1 atm maksimum leżące w obszarze bardzo małych wartości nateżenia prądu.

Pochodzące z tego samego okresu prace Schwaba i Löba [28], Henry'ego [29.30.31] oraz Westhavera i Brewera [32] objęży przede wszystkim doświadczenia prowadzone pod ciśnieniem znacznie niższym, rzędu kilku milimetrów słupa rteci, Dane nicktórych z nich są niepewne, gdyż dla ciśnień 2 - 10 mm Hg bez stosowania precyzyjnych metod fizykochemicznych łatwo o poważny błąd analityczny. Znalazło to m.in. wyraz w fakcie, że badając rozkład NO Schwab i Löb nie mogli uzyskać powtarzalnych danych. W pracach tych znajdują się pewne próby ustalenia mechanizmu aktywacji elektrycznej w reakcji syntezy NO. I tak Schwab i Lob sugerowali jonizację tlenu, który w postaci jonowej (jako 0,) miał jakoby wykazywać większą aktywność chemiczną w stośunku do azotu, niż cząsteczka obojętna. Było to odwrócenie poprzednio wygłoszonej tezy, że w rozważanym procesie zasadniczą rolę odgrywa powstawanie "aktywnego azotu" opisanego przez Strutta [33,34]. Henry uważał natomiast, że pierwotnym procesem jest dysocjacja azotu na atomy, a te z kolei inicjują łańcuchowy proces z cząsteczkami tlenu. Westhaver i Brewer przychylali się do koncepcji aktywacji poprzez jonizację z tym, że uważali za bardziej prawdopodobną jonizację azotu. Teorie te. czysto jakościowe.

stanowiły w istocie spekulacje dość oderwane, gdyż nie były poparte ani odpowiednim materiałem doświadczalnym charakteryzującym reaktywność jonów, ani obliczeniami termodynamicznymi. Wiadomo np., że jony nie stanowią bynajmniej bardziej reaktywnych cząstek aniżeli drobiny obojętna.

Odrębny rozdział w historii badania reakcji syntezy NO z pierwiastków stanowi szeroko zakrojony cykl prac Emila Brinara i jego współpracowników. Początsk ich datuje się jeszcze w pierwszych latach bieżacego wieku, kiedy to Briner sremułował, niezależnie od Habera, teorię aktywacji elektreeznej oraz wykazał wzrost wydajności syntezy NO w łuku elektrycznym pod obniżonym ciśnieniem. W latach I wojny światenej kontynuuje swe prace w laboratorium w Genewie, wykazujec możliwość różnorodnego działania łuku elektrycznego oraz kwestionując monotoniczność izochory Nernsta w wysokich temperaturach. Skierowuje wiec swe wysiłki na uzyskanie takich form wyładowań i zastosowanie takich parametrów, aby uzyskać możliwie najwyższa wydajność energetyczna. Opierając się na wynikach eksperymentów Kowalskiego i Mościckiego 35,36,37]. którzy uzyskiwali poprawe wydajności przy zastosovaniu kuku wysokiej czestotliwości przeprowadza szereg doświadczeń nad wpływem częstotliwości na wydajność procesu [38,39,40,41,42,43,44]. Zauważywszy dodatni wpływ podwyższenia gestości pradowej i dażąc do obniżenia napięcia zapalania i płoniecia wyładowań przeprowadza cały cykl eksperymentów nad wpływem dodatków łatwo jonizujących metali do elektrod, w szczególności litu, który okazał się najbardziej korzystny [45.46.47]. Dażąc do obniżenia temperatury wyładewań przeprowadza doświadczenia pod obniżonym ciśnieniem [48]. Doświadczenia laboratoryjne przeplatane są próbami na większych instalacjach dla bardziej obiektywnego sprawdzenia uzyskiwaaych danych [49.50]. Teoretycznym uzupełnieniem tych prac byly przepromadzone przez tego badacza obserwacje spektroskopowe [41]. Wydajność energetyczną odczytywano pierwotnie ze wskazań przyrządów uwzględniając poprawke na przesuniącie fazowe. Nie były to jednakże pomiary dokładne i prowadziły niejednokrotnie do poważnych błedów. W późniejszych pracach stosowane są pomiary oscylograficzne i kalorymetryczne, które, jak to wynika również z doświadczeń Jeriomina i Ludwikowskiej [51]. stanowia w zasadzie jedynie poprawny sposób pomiaru zużycia energii w procesach przebiegających w wyładowaniach elektrycznych.

Otrzymywane w pracach Brinera stężenia NO w gazach poreakcyjnych były z reguły niewielkie i wynosiły 1,5-3%, wydajności energetyczne zaś odpowiadały na ogół wydajnościom uzyskiwanym w wyładowaniach łukowych lub nieco je przekraczały (od kilkudziesięciu do nieco ponad 100 g kwasu azotowego na 1 kWh zużytej energii elektrycznej). Przyznając pracom Brincra zasadnicze znaczenie należy zauważyć, że brak im syntetycznego opracowania i próby uogólnienia. W szczególności nie ma wśród jego prac szerzej podjętej próby wyjaśnienia w sposób jednolity zagadnienia mechanizmu procesów chemicznych w wyładowaniach elektrycznych, ani też stale stosowanego, konsekwentnego sposobu ujmowania wyników.

Odmienne podejście do zagadnienia cechują prace Kobozewa, a następnie Jeriomina, Wasiliewa i ich współpracowników. Rozważając proces syntezy tlenków azotu w przepływie w wyładowaniach elektrycznych Wasiliew, Kobozew i Jeriomin uzasadnili [52,53], że stężenie produktu można w szerokim zakresie parametrów traktować jako funkcję "energii właściwej", rozumianej jako moc wyładowan elektrycznych (U) przypadająca na jednostkę natężenia przepływu gazu (V^{*}):

$$\mathfrak{N} \mathfrak{O} = \mathbf{f} \left(\frac{\mathbf{U}}{\mathbf{v}^*} \right)$$

"Energia właściwa" jest więc ilością energii, jaka wydzieliła się w wyładowaniach elektrycznych w ciągu jednostki czasu odniesiona do objętości gazu, który w tym czasie przepłynął przez strefę wyładowań, Wynika to z założenia, że w wyładowaniach świetlących szybkość reakcji zależy często liniowo od mocy wyładowań:

 $\frac{d\mathbf{x}}{d\mathbf{t}} = \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{U} - \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{x}^n$

Po scałkowaniu autorzy zamieniają wartość "t" na tzw. umowny czas reakcji równy odwrotności natężenia przepływu W dalszym ciącu Kobozew, Wasiliew i Jeriomin [54,55] rozwinęli teorię "katalizy energetycznej", zgodnie z którą w istocie aktywacji elektrycznej leży wzbudzenie, wskutek zderzeń z elektronami, drgających poziomów atomów, które występując na innym poziomie energetycznym, wykazują też zmienione własności termodynamiczne, a także inną reaktywnośó chemiczną. Znacznie później Nichols [56], analizując widma cząsteczek wzbudzonych w mieszaninach tlenowo-azotowych znajdujących się w polu wyładowań świetlących wysnuł wniosek, że reaktywne są cząstki nie zjonizowane, czy zdysocjowane, a cząstki o wzbudzonych poziomach drgających, w szczególności drobiny azotu. Należy jednakże nadmienić, że w tym samym okresie pojawiają się nowe, bardziej uzasadnione teorie dotyczące możliwości aktywacji poprzez jonizację [57,58]. Zgodnie z nimi wokół wytworzonego jonu następuje zgrupowanie cząsteczek o charakterze dipoli, które ulegają pewnym deformacjom w polu jonu centralnego. Niezależnie od tego zobojętnienie jonu powoduje zmianę energii potencjalnej układu na kinetyczną energię cząsteczek otaczających pierwotnie jon. Obdarzone zwiększonym zasobom energii cząsteczki mogą wykazywać zwiększona reaktywność.

Szereg dalszych prac Kobozewa i współpracowników [59,60] dotyczył głównie zagadnienia wpływu częstotliwości na wydajność energetyczną syntezy NO, następne zmierzały do ustalenia mechanizmu reakcji w oparciu o teorię "katalizy energetycznej" [61,62,63,64].

W okresie powojemnym prace w tymże ośrodku (Laboratorium Gazowej Elektrochemii Uniwersytetu Moskiewskiego) kontynuowane są przez Jeriomina. Zauważył on, że na krzywej zależności stacjonarnych stężeń NO od natężenia prądu obserwuje się przy prowadzeniu procesu pod niewiele tylko obniżonym ciśnieniem maksimum [65]. Wartość tego maksimum pod ciśnieniem 200 mm Hg w przypadku syntezy NO z powietrza wynosiła 8%, a w przypadku mieszaniny stechiometrycznej - 11,42%. Jeriomin w doświadczeniach tych posługiwał się trójkątnym reaktorem, w którym elektrody były ustawione pod ostrym kątem względem siebie. Analizując wyniki stwierdził on występowanie dla pewnego zakresu ciśnienia i natężenia prądu liniową zależność stacjonarnego stężenia NO u_{NO} od iloczynu ciśnienia przez natężenie prądu:

$u_{NO} = K_{\circ}I_{\circ}P + B$

Zaproponował wówczas dość złożony mechanizm, uwzględniający reakcje wzbudzonych cząsteczek i atomów, który uzasadniał tę zależność dla małych ciśnień. Wartość współczynnika K powinna być, zgodnie z tymi wywodami, proporcjonalna do stężenia azotu w potędze 3/2 i do stężenia tlenu w potędze 1/2. Następne prace Jeriomina i Malcewa [66,67,68,69] zawierają dokładniejszą analizę stężeń stacjonarnych tlenku azotu uzyskiwanych w różnych warunkach w wyładoweniach świetlących. Przede wszystkim dowiedli oni, że wyniki uzyskiwane w reaktorze o dużej średnicy są z reguły znacznie niższe, niż w przypadku zamknięcia strefy zorzy dodatniej w rurkę kapilarną chłodzoną wodą bieżącą przy tych samych pozostałych warunkach prowadzenia procesu. Stanowiło to potwierdzenie znacznie wcześniejszych obserwacji, ale uzyskane na obszernym materiale doświadczalnym. Eksperymenty te dotyczyły w przypadku szerokiego reaktora kilku mieszanin tlenowo-azotowych, w przypadku reaktora kapilarnego ograniczyły się początkowo do prób z powietrzem, roszerzone następnie zostały przy udziale autora niniejszej pracy również na inne mieszaniny azotowo-tlenowe [70]. Wszystkie te dane świadczą o występowaniu dla wyższych ciśnień maksimum na krzywej zależności stacjonarnych stężeń NO od natężenia prądu. Dla przypadku reaktora o dużej średnicy Jeriomin i Malcew zaproponowali empiryczne równanie:

$$u_{NO} = a' \cdot (1 - e^{-b' \cdot (IP)})$$

gdzie a i b - stałe. W zakresie awych doświadczeń znaleźli zresztą, że otrzymane rezultaty spełniają, choć nieco gorzej, inne równanie, a mianowicie:

$$u_{\rm NO} = \frac{a \cdot I_{\rm o}P}{(1 + b(I_{\rm o}P)^2)^{1/2}}$$

We wszystkich omawianych tu pracach wykazane zostało, że stacjonarne stężenia NO uzyskiwane w wyżadowaniach świetlących są znacznie wyższe niż równowagowe, a ponadto że wzrost stężenia tlenu powoduje wzrost wydajności procesu.

Omówione tu prace obejmują w zasadzie wszystkie ważniejsze publikacje, jakie ukazały się w związku z badaniami nad reakcją syntezy NO w wyładowaniach świetlących. Dla uzupełnienia wypadałoby wspomnieć o obszernej pracy Cottona [71], poprzedzonej szeregiem patentów. Autor ten uzasadniał, że użycie podwójnego łuku, tzw. wyładowań krzyżowych, z których jeden jest niskiej, a drugi wysokiej częstotliwości, może doprowadzić do selektywnej i silnej aktywacji pożądanego procesu chemicznego. Autor ten utrzymywał, że stosując ten rodzaj wyładowań możliwe jest uzyskiwanie stężenia NO w gazach poreakcyjnych do 30%. Wykazano jednakże, że metody analityczne stosowane przez Cottona były wątpliwe [72], a ponadto mimo wielu usilnych prób wykonanych w szeregu laboratoriów wyników tych odtworzyć się nie udało. Ponieważ Cotton nie ustosunkował się do stawianych mu zarzutów, ani nie wyjaśnił przyczyny niepowtarzalności jego wyników - pracę uznano powszechnie za omyłkową.

1.4. Cel pracy

Jak wynika z powyższego przeglądu zagadnienia syntezy tlenku azotu w wyładowaniach świetlących, problem daleki jest jeszcze od ostatecznego wyjaśnienia w sensie znalezienia mechanizmu procesu, jak również określenia ogólnych prawidłowości, jakie rządzą procesami chemicznymi w tych wyładowaniach. Najwyższe dotąd uzyskiwane w tego rodzaju wyładowaniach stężenia NO wynosiły ok. 14,5%

Celem przedstawionej pracy była próba syntetycznego ujęcia pewnego wycinka tego obszernego tematu, w szczególności problemu stacjonarnych stężeń NO uzyskiwanych przy różnych parametrach prowadzenia procesu w warunkach najbardziej sprzyjających syntezie, tj. w przypadku zamknięcia zorzy dodatniej w rurkę kapilarną chłodzoną wodą. Poprzednie eksperymenty dotyczyły bądź izolowanych punków, bądź wykonane były w bardzo ograniczonym zakresie zmian parametrów, a prace Jeriomina i Malcewa objęły w zasadzie tylko eksperymenty z powietrzem. Autorom tym wypada mi wszakże wyrazić w tym miejscu wdzięczność za pomoc w skonkretyzowaniu problematyki i za zezwolenie wykonania poważnej części pracy w Laboratorium Gazowej Elektrochemii Uniwersytetu Moskiewskiego, jak również za przedyskutowanie ze mną wyprowadzonej przeze mnie zależności uogólniającej.

2. CZĘŚĆ BADAWCZA

2.1. Rozważania teoretyczne

2.1.1. <u>Zależność stacjonarnego steżenia tlenku azotu w</u> wyładowaniach świetlacych od warunków prowadzenia procesu

" elektrycznych wyładowaniach świetlących, a w szczególności w zorzy dodatniej istnieje szczególny stan, w którym doniosłą rolę niewatpliwie odgrywają procesy wzbudzania, dysocjacji i jonizacji cząsteczek. W ich wyniku świetląca strefa zorzy dodatniej zawiera materię o szczególnych własnościach, zwaną często plazmą wyładowań, a którą słuszniej dla odróżnienia od gazu całkowicie zjonizowanego nazywać nalcżałoby pseudoplazma. Pseudoplazma stanowi w tym przypadku swoisty ośrodek nieizotermiczny; temperatura gazu jako całości ("temperatura cząsteczkowa") jest różna i o wiele niższa, niż odpowiada to energii kinetycznej elektronów przechodzących przez ośrodek, a biorących udział w procesach ("temperatura elektronowa"), a także jonów poruszających się w polu elektrycznym ("temperatura jonowa"). W tych warunkach termodynamiczne ujęcie procesów chemicznych zachodzacych w strefie wyładowań traci właściwie podstawe, jako że pseudoplazma jako całość nie ma zdefiniowanej temperatury. Ponieważ o wyniku reakcji stanowić tu musza w znacznej mierze cząstki obdarzone ładunkiem elektrycznym, zmiana pola elektrycznego zmienia zarazem istotne dla procesu warunki aktywacji. Stad słuszne jest określenie stanów osiagalnych w wyładowaniach świetlących jako stanów stacjonarnych, Złożoność problemu i konieczność uwzględnienia szeregu czynników przy eksperymentalnych trudnościach ustalania pozostałych spowodował, że w literaturze przedmiotu mało jest prób uogólnienia matematycznego wyników uzyskanych w licznych doświadczeniach, a dla układów cyrkulacyjnych istnieją tylko empiryczne zależności, niektóre podbudowane teoretycznie, lecz ujmujące bardzo wąski wachlarz wyników. Wobec tej sytuacji podjeto tu próbę wyprowadzenia zależności, która mogłaby sie zweryfikować na obszerniejszym materiale eksperymentalnym.

U podstaw rozważań leży założenie, że szybkość reakcji chemicznej, jako makroskopowo obserwowany wynik szeregu czy raczej łańcucha procesów w plaźmie wyładowań, jest w prostym stosunku do szybkości przemian aktywnych cząstek o których naturze nie musimy czynić żadnych założeń. Mogą nimi być np., zgodnie z teorią Kobozewa, cząsteczki o wzbudzonych poziomach drgających.

Oznaczmy:

U_{NO} - udział molowy NO w gazie,

- u_N, u_O odpowiednio udziały molowe N_O i O_O,
- n ogólna ilość cząstek aktywnych,
- e ilość elektronów przechodząca przez strefę wyładowań,
- I natężenie prądu w strefie wyładowań.
- P ciśnienie gazu w strefie reakcyjnej,
- v objętość strefy reakcyjnej,

k1,k2,a,b, k1,k2,m,z - stałe.

Zgodnie z podanym założeniem szybkość powstawania NO określimy jako wartość wprost proporcjonalną do szybkości powstawania cząstek aktywnych, lecz także zależną od stężenia substratów zasadniczych, a więc od u_N i u_O. Niezależnie od reakcji syntezy zachodzi również proces rozkładu NO. Przyjmiemy, że istota aktywacji tej reakcji jest taka sama, a więc że spowodowana jest ona obecnością tego samego rodzaju cząstek aktywnych. Badając rozkład NO w wyładowaniach świetlących Szniejerson i Wasiliew [73] znaleźli I rząd reakcji. Usprawiedliwione będzie więc założenie, że szybkość rozkładu NO będzie proporcjonalna do jego stężenia w pierwszej potędze. Sumaryczny efekt można wyrazić jako różnicę prędkości syntezy i rozkładu NO:

$$\frac{d u_{NO}}{dt} = k_1 \cdot \left(\frac{\partial n}{v \partial t}\right) \cdot u_N^a \cdot u_0^b - k_2 \cdot \left(\frac{\partial n}{v \partial t}\right) \cdot u_{NO} (2.1)$$

skąd

$$\frac{du_{NO}}{k_{1} \cdot u_{N}^{a} \cdot u_{O}^{b} - k_{2} \cdot u_{NO}} = \frac{\partial n_{a}}{v \partial t} dt \qquad (2,2)$$

19

Rozważmy przypadek, gdy stopień przereagowania substratów jest po osiągnięciu stanu stacjonarnego stosunkowo niewielki. Możemy wówczas z pewnym przybliżeniem uważać ułamki molowe azotu i tlenu za stałe i całkowanie lewej strony równania znacznie się upraszcza. Jeśli całkowanie przeprowadzimy w granicach od stężenia NO równego zeru do stanu stacjonarnego u, to należy przyjąć, że w tych granicach zawartość cząstek aktywnych n_a zmieniać się będzie również od zera do pewnego stężenia stacjonarnego n_{ao}, co można wyrazić:

$$\int_{0}^{u_{0}} \frac{du_{NO}}{k_{1} \cdot u_{N}^{a} \cdot u_{0}^{b} - k_{2} \cdot u_{NO}} = \int_{0}^{n_{ao}} \frac{\partial n_{a}}{v \partial t} dt \qquad (2.3)$$

i co po scałkowaniu daje:

$$-\left(\frac{1}{k_{2}}\ln(k_{1}\cdot u_{N}^{a}\cdot u_{0}^{b}-k^{2}\cdot u_{0}^{a})\right)-\frac{1}{k_{2}}\ln(k_{1}\cdot u_{N}^{a}\cdot u_{0}^{b})=\frac{n_{a0}}{v} \quad (2.4)$$

Wartość n określić można na podstawie następującego rozumowania:

Szybkość powstawania cząstek aktywnych określimy prostym równaniem kinetycznym jako wielkość proporcjonalną do ilości swobodnych elektronów odpowiedzialnych za wzbudzenie oraz do ilości cząsteczek, które mogą ulec wzbudzeniu:

$$\frac{dn_a}{\mathbf{v} d\mathbf{t}} = \mathbf{k}_1'' \cdot \mathbf{\bar{e}} \quad \frac{n}{\mathbf{v}} \tag{2.5}$$

gdzie n oznacza ogólną ilość cząstek zdolnych do przejścia w stan aktywny.

Rozkład cząstek aktywnych ująć można ogólniejszym równaniem

$$\frac{dn_{a}}{v dt} = k'_{2} \cdot \left(\frac{n_{B}}{v}\right)^{Z} \qquad (2.6)$$

Dla stanu stacjonarnego, gdy $n_a = n_{ao}$ szybkość powstawania i zanikania cząstek aktywnych powinny się zrównać i wtedy

$$k_1'' \cdot \bar{e} \cdot \frac{n}{v} = k_2' \cdot (\frac{n_{a0}}{v})^Z$$
 (2.7)

Ogólną ilość cząsteczek w środowisku wyrazimy przez:

$$\frac{\mathbf{n}}{\mathbf{v}} = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{k}_{\bullet}\mathbf{T}} \tag{2.8}$$

gdzie k - stała Boltzmana.

Miarą ilości czymych elektronów powodujących wzbudzenie jest mierzone w obwodzie natężenie prądu elektrycznego (I). Uwzględniając to oraz zależność (2.8) równanie 2.7 można przepisać w postaci:

$$\left(\frac{\frac{n_{ao}}{v}}{v}\right)^{z} = \frac{k_{1}^{''}}{k_{2}} \cdot I \cdot \frac{P_{o}}{kT}$$
(2.9)

Podstawiając tę wartość do równania (2.4) otrzymamy:

$$-\ln \frac{k_{1} \cdot u_{N}^{a} \cdot u_{0}^{b} - k_{2} \cdot u_{0}}{k_{1} \cdot u_{N}^{a} \cdot u_{0}^{b}} = -k_{2} \left(\frac{k_{1}^{"}}{k_{2}} \cdot \frac{1}{kT} \cdot IP\right)^{Z} (2.10)$$

$$\frac{k_{1} \cdot u_{N}^{a} \cdot u_{0}^{b} - k_{2} \cdot u_{0}}{k_{1} \cdot u_{N}^{a} \cdot u_{0}^{b}} = e^{-k_{2} \left(\frac{k_{1}^{''}}{k_{2}} \cdot \frac{1}{k_{T}} \cdot IP\right)^{\frac{1}{2}}}$$

skąd po rozwikłaniu:

$$u_{0} = \frac{k_{1}}{k_{2}} \cdot u_{N}^{a} \cdot u_{0}^{b} \cdot \left(1 - e^{-k_{2} \left(\frac{k_{1}}{k_{2}} \cdot \frac{1}{k_{T}} \cdot IP\right)^{2}\right)} (2.11)$$

Ujmując iloczyny i ilorazy poszczególnych stałych wspólnymi symbolami uzyskamy równanie na stacjonarne stężenie tlenku azotu w wyładowaniach świetlących:

$$u_{0} = A_{\bullet} u_{N}^{\bullet} u_{0}^{b} \cdot (1 - e^{-b_{\bullet}} (IP)^{1/2})$$
(2.12)

Stałe A i B jako związane ze współczynnikami kinetycznymi zależeć będą od temperatury w strefie reakcji (zależnosć od temperatury stałej B wynika również z relacji 2.11), a stała B ponadto od warunków rekombinacji cząstek aktywnych, gdyż one determinują wartość wykładnika "z", który wchodzi w stałą.

Wyprowadzone równanie (2.12) jest równaniem półempirycznym w tym sensie, że jego współczynniki wymagają ustalenia eksperymentalnego. Ze sposobu wyprowadzenia wynika ponadto, że uważać je można za ogólniejsze wyrażenie na stacjonarne stężenia NO w wyładowaniach świetlących dla niewielkiego tylko stopnia przereagowania, gdyż założono stałość stężenia substratów w czasie.

2.1.2. Ogólna dyskusja wyprowadzonej zależności

Mimo ograniczeń wymienionych powyżej równanie (2.12), rozpatrywane łącznie z jego ogólniejszą postacią (2.11) pozwala na wyciągnięcie nader interesujących wniosków. Przede wszystkim przy założeniu z = 1 i rozpatrując jeden rodzaj mieszaniny tlenowo-azotowej zauważymy, że równanie to odpowiada empirycznej zależności znalezionej przez Malcewa, Jeriomina i Worobiewą [67] dla przypadku syntezy NO w wyładowaniach świetlących w szerokim reaktorze przy użyciu powietrza jako mieszaniny substratów. Równanie to spełnia ponadto następujące warunki:

- a) jeśli natężenie prądu elektrycznego maleje do zera, również stacjonarne stężenie NO maleje do zera.
- b) jeśli natężenie prądu rośnie do dużych wartości to stacjonarne stężenie NO przy pozostałych parametrach stałych dąży do wartości granicznej równej A. u^a_N.u^b_O,
- c) jeśli ciśnienie w strefie reakcyjnej maleje do zera, również stacjonarne stężenie NO maleje do zera,

- d) jeśli ciśnienie rośnie, to przy pozostałych parametrach stałych stacjonarne stężenie NO dąży do wartości granicznej określonej w punkcie b),
- e) jeśli cząsteczkowa temperatura w środowisku reakcji rośnie, to stacjonarne stężenie NO maleje (a więc odwrotnie, niż ma to miejsce w przypadku aktywacji termicznej),
- f) jeśli temperatura rośnie proporcjonalnie do wzrostu natężenia prądu (T=m.I czyli I/T = 1/m = const) to pod stałym ciśnieniem i w warunkach rekombinacji przebiegającej według równania I rzędu (np. powierzchniowej) zmianie natężenia prądu nie towarzyszy zmiana stacjonarnego stężenia NO,
- g) stacjonarne stężenie NO zależy od czynników decydujących o mechaniźmie rekombinacji i zaniku cząstek aktywnych w pseudoplaźmie wyładowań,
- h) jeśli ze wzrostem natężenia prądu lub ciśnienia (lub obu tych parametrów równocześnie) wzrasta również temperatura i to szybciej, niż w przypadku omówionym w punkcie f), a więc gdy T = m I^S lub T = m^u. P^{S'} oraz gdy s i s' są większe od jedności, na krzywej zależności stacjonarnych stężeń NO od ciśnienia lub natężenia prądu występować będą maksima, powyżej których dalszemu wzrostowi ciśnienia lub natężenia prądu towarzyszy zmniejszanie się stacjonarnego stężenia NO w produkcie.

Analizujac wyniki uzyskiwane przez różnych autorów można zauważyć, że wszystkie zjawiska omówione w punktach a) - h) spełniają sie eksperymentalnie. W szczególności zgodności z punktami a) i c) obserwuje się w wynikach Colina i Tartara, a nastepnie w pracach Kobozewa, Jeriomina i współpracowników. Ci ostatnio wymienieni publikowali rezultaty zgodne z punktem b), a niektóre wyniki Colina i Tartara można interpretować jako zgodne z wnioskiem d). Zgodność z punktem e) wynika z licznych prac począwszy od Habera, Koniga, Holwecha, Brinera aż po najnowsze doświadczenia. Przy prowadzeniu procesu w warunkach nasuwających podejrzenie, że zachodzi zgodność z warunkiem założonym w p.f) Jeriomin i współpracownicy zauważyli asymptomatyczny wzrost stacjonarnych stężeń NO ze wzrostem natężenia prądu, natomiast w przypadkach gdy wzrost temperatury był szybszy, zgodnie z wnioskiem h) występowały maksima na wykresie. Wyższa wydajność reakcji, obserwowana

niejednokrotnie w reaktorze, którego strefa reakcyjna stanowi rurkę kapilarną, w porównaniu z wydajnością w reaktorze o dużej średnicy nasuwa podejrzenie, że wpływa tu nie tylko gorsze chłodzenie i zjawiska w zewnętrznej strefie wyładowań, lecz także warunki rekombinacji cząstek aktywnych (punkt g).

Dla sprawdzenia jednakże wniosków płynących z wyprowadzonego równania na podstawie materiału eksperymentalnego bardziej jednolitego i uzyskanego w takich samych warunkach w toku referowanej pracy przeprowadzono szereg doświadczeń, które zarazem pozwoliły określić stałe występujące w równaniu. Eksperymenty te umożliwiały zarazem ocenienie zasięgu stosowalności tej relacji oraz zakresow, w których następują odchylenia przewidziane w punkcie h).

2.2. Cześć doświadczalna

2.2.1. Aparatura

2.2.1.1. Zasilanie i strefa cyrkulacji gazów

Schemat aparatury, stosowanej podczas pomiarów przedstawiony jest na rys.1.

Mieszanina azotowo-tlenowa przygotowana w butli gazowej (1) doprowadzana jest przez kurek (2) do systemu oczyszczającego złożonego z kolumn wypełnionych kolejno: wodorotlenkiem potasowym (3), chlorkiem wapnia (4) i żelem krzemionkowym (5,6). Kurek (7) łączy system zasilająco-oczyszczający ze strefą cyrkulacji gazów. Obieg podtrzymywany był podczas doświadczeń przy pomocy pompy szklanej (8) przyłączonej do aparatury przy pomocy kurków (9,10). Wewnątrz rury 11 znajdował się zatopiony w szklanym płaszczu trzpień żelazny (12), którego ruch powodowało połączenie owiniętej na rurze (11) cewki (13) z układem rezonansowym (14). Pożądany kierunek przepływu gazów zapewniały cztery szklane zawory (15). Ilość przetłaczanego gazu można było w pewnych granicach regulować kurkiem dławiącym (16).

Przy pomocy pompy cyrkulacyjnej tłoczono gaz do reaktora (17) przez jego przyelektrodowe doprowadzenia, a następnie, po przejściu przez centralnie położoną przestrzeń zorzy dodatniej, przewodem (18) do kurka trójdrożnego (20). Umieszczony na przewodzie (18) manometr (19) umożliwiał kontrolę ciśnienia w aparaturze. Kurek (20) pozwalał na przepuszczanie cyrkulującego gazu bądź przez wymienną pipetę gazową (22)



osadzana na statywie (23) i łaczona przez szlif (24) i klucz na szlifach (25) z pozostałą częścią obiegu, bądź z pominieciem pipety, przez kurek (21) z powrotem do pompy cyrkulacyjnej. Kurki (20,21) służyły ponadto do odłączania od obiegowej części aparatury pipety podczas jej wymiany. Obiegowa część układu za pośrednictwem kurka (27) mogła być przyłączana bądź do pompy próżniowej olejowej (28), bądź z atmosferą przez układ osuszająco-oczyszczający złożony z kolumn wypełnionych analogicznie jak w części wejściowej ,29,30,31,32). Reaktor chłodzony był wodą przepływającą przez wężownice. spełniające zarazem rolę opornic (typu opornic Mościckiego), nie dopuszczających do powstania zwarcia, a także nałożenia wysokiego napięcia na przewody wodociągowo oraz utrudniajacych ucieczkę prądu. Cała aparatura między kurkami (2) i 27) wykonana była w zasadzie z twardego szkła sodowego, w całości spawana, łączona przy pomocy szlitów jedynie w miejscach niczbędnych. Reaktor wykonany był z przeźroczystego kwarcu. a pipeta ze szkła molibdenowego.

2.2.1.2. Reaktor

Budowę reaktora kwarcowego, w którym zachodzi reakcja, ilustruje rys.2.

Stanowił on symetryczny piecyk, chłodzony wzdłuż całej długości zorzy dodatniej wodą bieżącą doprowadzaną wpierw do elektrody pracującej po stronie wysokiego napięcia, a następnie przez opornice wodne do chłodnicy reaktora, skąd znów przez opornicę wodną do elektrody uziemionej. Na obu końcach reaktora osadzone były na szlifach elektrody ze stali kwasoodpornej,których konstrukcję ilustruje rys.3.

W części środkowej reaktor zwężał się w trójdrożną kapilarę o średnicy 3 mm. Odgałęz. nie jej stanowiło chłodzone odprowadzenie gazów poreakcyjnych. Z częścią cyrkulacyjną systemu reaktor połączony był przy pomocy kluczy na szlifach. Długość rurki kapilarnej, zamykającej zorzę dodatnią wynosiła 50 mm, odległość między końcówkami elektrod 60 mm.

2.2.1.3. Cześć elektryczna aparatury

Schemat elektrycznych połączeń zamieszczony jest na rys.4. Układ zasilany był prądem zmiennym z sieci o napięciu 220 V. Poprzez autotransformator (2) umożliwiający regulację



Rys.2. Reaktor

Oznaczenia: 1 - kapilara, 2 - elektrody, 3 - chłodnica, 4 - wlot gazów, 5 - wylot gazów, 6 - wlot wody chłodzącej elektrody, 7 - wylot wody chłodzącej elektrody, 8 - wlot wody chłodzącej reaktor, 9 - wylot wody chłodzącej reaktor



Rys.3. Elektroda

napięcia wejściowego i stopniowe podnoszenie napięcia podczas zapalania wyładowań i opornicę dla regulacji natężenia prądu, prąd doprowadzany był do układu dwóch transformatorów 220/10000 V, połączonych po stronie niskiego napięcia równolegle, po stronie wysokiego napięcia szeregowo. Taki rodzaj połączenia umożliwia uzyskanie wyższych napięć (niezbędnych podczas zapalania wyładowań) po stronie wysokiego napięcia przy mniejszym obciążeniu transformatorów prądem po stronie niskiego napięcia. Najwyższe osiągalne w tym systemie napięcia wynosiły 20 kV.



Rys.4. Połączenia elektryczne

Oznaczenia: 1 - wyłącznik sieciowy, 2 - autotransformator, 3 - opornica regulacyjna, 4 - dwa transformatory 220/10000 V, 5 - wyłącznik po stronie wysokiego napięcia, 6 - kilowoltomierz 20 kV, 7 - kilowoltomierz 3 kV, 8 - reaktor, 9 - miliwoltomierz, 10 - dzielnik napięcia, 11 - opornik 52, 20 -12 - oscylograf katodowy Przy pomocy dźwigniewego przełącznika (5) wysokie napięcie można było nakładać bezpośrednio na elektrodę zamontowaną w reaktorze (8). Kilowoltomierz elektrostatyczny o zakresie do 20 kV pozwalał na kontrolę wzrostu napięcia podczas zapalania wyładowań, a drugi, o zakresie do 3 KV, włączany przez izolowaną dźwignię sprężynową tylko dla przeprowadzenia pomiaru na określenie napięcia podczas trwania doświadczenia.

Po przejściu przez reaktor prąd odprowadzano do ziemi przez miliamperomierz (9). Pomiary oscylograficzne umożliwiaż dodatkowy system połączeń, a mianowicie dzielnik napięcia (10), z którego zdejmowano 0,01 napięcia całkowitego oraz opór wielkości 5 omów, na którym spadek napięcia oscylografowano jako wielkość proporcjonalną do natężenia prądu. Stosowano oscylograf katodowy typu EO 7. Podczas oscylografowania przebiegów napięcia i natężenia prądu włączano generator podstawy czasu na parę pionowych okładek lampy oscyloskopowej, przy oscylografowaniu zależności natężenia prądu od napięcia – generator podstawy czasu wyłączano, a na osie współrzędnych parami nakładano mierzone wielkości.

2.2.1.4. Geometryczna charakterystyka aparatury

Dla obliczeń stopnia przemiany mieszaniny azotowo-tlenowej na tlenek azotu drogą analizy zawartości pipety w układzie cyrkulacyjnym wyznaczono objętość stosowanych w układzie pipet wymiennych. Objętość pipet wynosiła 2,7, 2,73 oraz 2,72 litra. Objętość pozostałych części aparatury oznaczono przez pomiar zmiany ciśnienia w całym systemie po wyrównaniu zróżnicowanych ciśnień w pipecie i w pozostałej części układu. Ta droga otrzymano następujące dane:

Objętość przestrzeni cyrkulacyjnej bez pipety 1,415 litra, objętość całej więc przestrzeni obiegowej wraz z pipetą wynosi 4,115 - 5,145 litra.

Objętość wstępnego układu osuszającego i oczyszczającego 2,515 litra. Objętość przestrzeni przyreaktorowej: 0,28 l. Maksymalna wydajność szklanej pompy cyrkulacyjnej wynosiła ok. 1 litr/min. Praktycznie drogą dławienia obniżano szybkość cyrkulacji i ustalono położenie kurków tak - by była ona w toku wszystkich doświadczeń w zasadzie jednakowa. Prędkości tej nie wyznaczano, przeprowadzono natomiast szereg doświadczeń wstępnych zmieniając w pewnych niewielkich przedziałach szybkość przepływu i czas prowadzenia procesu. Stwierdzono, że w określonych granicach parametr ten nie wpływa na końcowy efekt, tj, na ostateczne stężenie NO w gazie, przy większym przepływie powstają natomiast trudności w uzyskiwaniu dostatecznie stabilnych form wyładowań świetlących, szczególnie w przypadku wyższych ciśnień i niewielkich wartości natężenia prądu.

2.2.1.5. Elektryczna charakterystyka wyładowań

Stosowane w toku doświadczeń wyładowania jarzące pod ciśnieniem w zakresie od 25 do 500 torr stanowią przykład wyładowań o malejącej charakterystyce prądowo-napięciowej, co charakteryzuje rys.5.





Krzywe na wykresie tym otrzymane zostały na podstawie wyników dla powietrza. W przypadku mieszaniny stechiometrycznej i mieszaniny o stosunku azotu do tlenu = 1:4 (nazywanej często w literaturze światowej "odwrotnym powietrzem", obratnyj wozduch, verkehrte Luft, invert air), krzywe przebiegają w zasadzie całkowicie analogicznie z tym, że dla uzyskiwania tego samego prądu w przypadku mieszanin 1:1 i 1:4 niezbędne jest napięcie o 0,1 - 0,25 kV niższe. Różnice te są niewielkie, a charakter krzywych jest zupełnie identyczny, odpowiednie więc wykresy zostały pominięte. Przebieg krzywych wskazuje, że mamy tu do czynienia z przejściowym typem wyładowań między świetlącymi w ścisłym rozumieniu tego terminu a łukowymi.



Rys.6. Zależność napięcia niezbędnego dla podtrzymania wyłaładowań od ciśnienia dla różnych wartości natężenia prądu Rys.6 obrazuje zależność napięcia niezbędnego do podtrzymania wyładowań o danym natężeniu w zależności od ciśnienia w strefie cyrkulacyjnej.

Obserwuje się tu silny wzrost napięcia ze wzrostem ciśnienia, zwłaszcza w przypadku niskich wartości prądu. Zdarza się tu często, że przy nieco wyższym ciśnieniu następuje przerwanie ciągłych wyładowań świetlących i ich przejście w typ iskrowy, co połączone jest ze skokowym wzrostem napięcia i następującym potem nieustabilizowanym przebiegiem wartości zarówno napięcia, jak i natężenia prądu. Dla wysokich wartości ciśnienia i natężenia prądu napięcia podtrzymujące wyładowania wzrasta niemal liniowo ze wzrostem ciśnienia przy niewielkim już współczynniku nachylenia krzywej. Świadczy to o przechodzeniu w zakres bliski wyładowaniom łukowym.

Dla dokładniejszego scharakteryzowania wyładowań w badanym zakresie wykonane zostały oscylogramy przebiegów natężenia prądu i napięcia w zależności od czasu oraz natężenia jako funkcji napięcia.

Rys.7 ilustruje kształt krzywych natężenia prądu w czasie. Są to sinusoidy nieco tylko zdeformowane wskutek opóźnienia w "zapalaniu" wyładowań.

Deformacja wyraża się tym, że przy zmianie kierunku przepływu prądu obserwuje się "zerowy" odcinek, odpowiadający okresowi, przez który prąd nie płynie, pomimo że wyładowania nie gasną w sensie utrzymywania się stanu zjonizowania gazu zawartego między elektrodami. Odcinki te stanowią ok. 15% całego okresu w przypadku prądu o natężeniu mierzonym 100 mA i maleją do poniżej 7% ze wzrostem natężenia prądu do 300 mA.

Przebieg napięcia na elektrodach w czasie odzwierciedla się krzywą periodyczną, dwupołówkową, o okresie równym sinusoidzie pierwotnej. Wartość napięcia w poszczególnych momentach okresu zaloży silnie od ciśnienia gazu i nateżenia pradu. Im niższe ciśnienie oraz wyższe natężenie pradu tym przebieg napięcia jest bardziej wyrównany. Dla ciśnienia rzędu 3 mm Hg i przy natężeniu 75 mA (rys.8) napięcie zapalania i napięcie potrzebne do podtrzymania wyładowań sa jednakowe. Pod określonym napięciem gaz zaczyna przewodzić prąd, napięcie utrzymuje stałą wartość aż do momentu, gdy wskutek zmiany biegunów obserwuje się zmiane znaku napiecia na elektrodach: Opóźnienie zapalania jest przy tym niewidoczne. Uzyskakanie choćby w przybliżeniu podobnego przebiegu napięcia dla wyładowań w gazie pod wyższym ciśnieniem wymaga, jak to wynika z tegoż rysunku, znacznego podwyższenia natężenia prądu przepływającego przez gaz. Mimo dość dużego prądu (400 mA) dla ciśnienia 200 mm Hg obserwuje się wyraźnie różnice miedzy



t

P = 50 mm Hg I = 100 mA

P = 100 mm Hg I = 100 mA



P = 100 mm Hg I = 300 mA

Rys.7. Oscylogramy zależności I = f(t). Powietrze



Rys.8. Oscylogramy zależności U = f(t). Powietrze

napięciem zapalania a napięciem podtrzymywania wyładowań podczas poszczególnych okresów prądu zmiennego przy zmianie znaku napięcia. Zależność tę ilustruje dobitniej rys.9 i 10, na których przedstawiono odpowiednio zależności przebiegów napięcia w czasie od ciśnienia gazu przy stałym natężeniu prądu wynoszącym 100 mA.

Oscylogramy na rys.10 są w kierunku osi rzędnych w porównaniu z rys.9 ściśnięte 2,2-krotnie. Na wykresach tych przejawia się nie tylko pewne opóźnienie w zapalaniu wyładowań i wzrastająca różnica między napięciem zapalania i napięciem podtrzymującym wyładowania, lecz także nieostrość w rejonie "szczytów" napięcia, co wyraża powstawanie w tych momentach wyładowań bliskich iskrowym. Podobne wyniki uzyskuje się dla natężenia prądu 400 mA pod różnymi ciśnieniami co ilustrują oscylogramy na rys.11 i 12 (tu również 2 ostatnie oscylogramy są "ściśnięte" w kierunku osi pionowej w stosunku do poprzednich). Zakresy wyładowań przerywanych, bliskich iskrowym widoczne są szczególnie wyraźnie pod ciśnieniem powyżej 300 mm Hg (rys.12).

Omówione dotąd oscylogramy wykonane były przy wypełnieniu aparatury powietrzem. Dla mieszaniny stechiometrycznej obserwuje się zupełnie analogiczny zespół przebiegów. W przypadku natomiast mieszaniny zawierającej azot i tlen w stosunku 1:4 występuje szczególne zjawisko niejako nakładania drgań wysokiej częstotliwości na poziome odcinki krzywych (rys.13).

Zjawisko to było już poprzednio obserwowane przez Malcewa, Jeriomina i Mieszkową w reaktorze innego nieco typu [69] Podobnie, jak to zauważyli cytowani autorzy, w zakresie ciśnień 50 - 250 mm Hg i dla natężeń prądu do 300 mA zjawisko to jest najwyraźniejsze. Dla dokładniejszego scharakteryzowania zjawiska dokonano silnego rozciągnięcia oscylogramu w pobliżu miejsca odpowiadającego początkowi i końcowi półokresu. Widać tu (rys.14, wykres pierwszy) przy dziesięciokrotnym powiększeniu w porównaniu z pozostałymi oscylogramami drgania gasnące o rosnącej amplitudzie i malejącej częstości.

Przypominają one w swym przebiegu wyładowania gasnące otrzymane przy przepuszczaniu przez plazmę sygnału elektromagnetycznego o długości fali małej w porównaniu z długością strefy wyładowań [74], a spowodowane procesami jonizacji i rekombinacji w gazie. Jest wszakże charakterystyczne, że pojawienia się tego rodzaju drgań w plaźmie wyładowań świetlących uzależnione jest od ilościowego stosunku azotu do tlenu w mieszaninie substratów i występuje przy dużym stężeniu


P = 50 mm Hg I = 100 m A



P = 100 mm Hg I = 100 m A

Rys.9. Oscylogramy zależności U = f(t). Powietrze



Rys.10. Oscylogramy zależności U = f(t). Powietrze



Rys.11. Oscylogramy zależności U = f(t). Powietrze



Rys. 12. Oscylogramy zależności U = f(t). Powietrze



P = 100 mm Hg I = 100 m A



P = 100 mm Hg I = 200 m A

P = 200 mm Hg I = 100 m A

Rys.13. Oscylogramy zależności U = f(t)Mieszanina N₂:0₂ = 1:4



P = 100 mm Hg I = 100 m A

P = 80 mm Hg I = 100 m A

P = 100 mm Hg I = 200 m A

Rys.14. Oscylogramy zależności U = f(t)Mieszanina N₂:0₂ = 1:4



P = 50 mm HgI = 100 m A



P = 100 mm Hg I = 100 m A



P. = 200 mm Hg I = 100 m A

P = 300 mm Hg I = 100 m A

Rys.15. Oscylogramy zależności U = f(I). Powietrze



Rys.16. Oscylogramy zależności U = f(I). Powietrze







P = 100 mm Hg I = 400 m A

Rys.18. Oscylogramy zależności U = f(I). Powietrze i mieszanina $N_2:0_2 = 1:4$



P = 200 mm Hg I = 400 m Å

Rys.19. Oscylogramy zależności U = f(I)Powietrze i mieszanina $N_2:O_2 = 1:4$



tlenu w porównaniu ze stężeniem azotu. Dla uzupełnienia należy dodać, że w czystym tlenie zjawiska tego rodzaju nie obserwuje się. Uwidacznia się ono natomiast w przypadku oscylografowania natężenia prądu jako funkcji napięcia. Rys.15, 16, 17 ukazują odpowiednie zależności dla powietrza.

Rys.18, 19 i 20 zawierają natomiast zestawiane parami odpowiednie wykresy uzyskane dla powietrza (z lewej) i dla mieszaniny azotowo-tlenowej o stosunku 1:4 (z prawej). Na osi rzędnych odłożone są tu natężenia prądu, na osi odciętych - napięcia. Występują tu wzdłuż osi X pasma nieostrości odpowiadające zagęszczeniu dodatkowych drgań w chwili zmiany znaku napięcia.

2.2.2. Metodyka

2.2.2.1. Przygotowanie mieszanin gazowych

Do doświadczeń używano w zasadzie trzech rodzajów mieszanin gazowych. Powietrze czerpano wprost z atmosfery po przepuszczeniu przez układ oczyszczająco-suszący pozwalający na uwolnienie go od pary wodnej i od dwutlenku węgla. Mieszaniny: stechiometryczną i "odwrotne powietrze" sporządzono przez napełnienie butli gazowych zawierających określoną ilość azotu - tlenem. Po sporządzeniu mieszanin butle były magazynowane na okres dwóch tygodni w położeniu leżącym i przetaczane kilkakrotnie w ciągu dnia dla dokładnego wymieszania zawartości. Następnie wykonano analizę aparatem Orsata na zawartość tlenu, co kilkakrotnie powtarzano w toku doświadczeń dla sprawdzenia dokładności wymieszania. Mieszanina stechiometryczna zawierała 50,7% 0₂, "odwrotne powietrze" - 81.5% 0₂.

Butle kolejno były łączone wężem gumowym z aparaturą na okres serii doświadczeń z daną mieszaniną.

2.2.2.2. Napelnianie aparatury

Przed rozpoczęciem doświadczeń z danym rodzajem mieszaniny substratów wielokrotnie odpompowywano powietrze z aparatury przy pomocy pompy próźniowej i napełniano żądaną mieszaniną. Czas napełniania aparatury ustalono na 10 min, aby zapewnić możliwie dokładne oczyszczenie gazu w układzie oczyszczająco-suszącym. W końcowej fazie napełniania odcinano układ osuszająco-oczyszczający od strefy obiegowej i magazynowano pewną ilość mieszaniny gazowej w tej części aparatury pod ciśnieniem nieco wyższym od atmosferycznego. W pozostałej części aparatury wytwarzano próźnię rzędu 0,1 mm Hg, dopuszczano gaz do wzrostu ciśnienia do 20-25 mm Hg i zapalano wyładowania. Dalsze dopełnianie aparatury gazem, o ile wymagały tego warunki eksperymentu, prowadzono przy przepływie prądu regulując parametry elektryczne tak, by nie dopuścić do zgaśnięcia wyładowań. Po doprowadzeniu ciśnienia i natężenia prądu do wartości założonych, odcinano część cyrkulacyjną i włączano pompę obiegową.

Szybkość cyrkulacji nie była przedmiotem oddzielnych pomiarów, jak to już jednak zaznaczano, możliwe było utrzymanie jej w granicach zapewniających odtwarzalność wyników, a to przez kontrolę wysokości świecącej plazmy w kapilarnej rurce odprowadzającej gazy z reaktora.

2.2.2.3. Prowadzenie eksperymentów

Po napełnieniu aparatury gazem i ustaleniu parametrów doświadczenia podtrzymywano cyrkulację przez 40÷45 min. Próbne doświadczenia, wykonane dla różnych czasów cyrkulacji, dowiodły, że zabezpiecza to całkowicie powtarzalność wyników i że przy dłuższym prowadzeniu doświadczenia dalsze zmiany zawartości tlenków azotu w produkcie nie następują.

Po przerwaniu dopływu prądu pozostawiano układ na 10 min. dla wyrównania temperatury z otoczeniem. Mierzono następnie temperaturę, kontrolowano ciśnienie, zamykano kurki pipety, wyrównywano ciśnienie w pozostałej części aparatury z ciśnieniem atmosferycznym i wymieniano pipetę. Jej zawartość poddawano analizie na zawartość tlenków azotu.

2.2.2.4. Metody analityczne

Tlenki azotu w pipecie oznaczano przez dotlenienie ich przy pomocy ozonu do pięciotlenku azotu, który rozpuszczano w wodzie przeprowadzając w kwas azotowy, odmiareczkowywany następnie 0,05n wodorotlenkiem potasowym w obecności wskaźnika Tashiro.

Ozon czerpano bezpośrednio z ozonatora Filipowa. Stosując napięcie rzędu 3-4 kV, prąd zmienny o częstotliwości 500 c/s oraz czysty tlen uzyskuje się z tego urządzenia gaz zawierający ok. 10% ozonu. Wykorzystując podciśnienie w pipecie zasysano ozonizowany tlen do pipety, w której utlenienie następowało natychmiast z wytworzeniem N₂O₅. Następnie wprowadzano do pipety ok. 40 ml wody destylowanej i wytrząsano przez 10 minut. Zawartość pipety spłukiwano do kolby stożkowej, ogrzewano do wrzenia dla usunięcia rozpuszczonego w roztworze ozonu i miareczkowano. Sposób ten okazał się bardziej dogodny od metody stosującej dotlenienie tlenków azotu wodą utlenioną, gdzie konieczne jest stosowanie z jednej strony bardzo czystej wody utlenionej, nie zawierającej śladów kwasów, a z drugiej zachodzi potrzeba dość czasochłonnego rozkładu nadmiaru nadtlenku wodoru na platynie przed miareczkowaniem. Kontrolnie wykonane doświadczenia nie wykazały istotnych różnic przy stosowaniu obu metod analitycznych.

Ilość tlenu azotu w gazie po reakcji obliczana była jako ułamek molowy NO (u_n) :

$$u_{0} = \frac{n_{NO}}{n_{call}} = \frac{0,001 \quad \overline{n}_{KOH} \quad V_{KOH}}{\frac{B_{0}V}{R_{0}T}}$$

gdzie:

no	-	ilość moli NO w gazie poreakcyjnym,
n _{całk}	-	ogólna ilość moli gazu analizowanego,
n _{KOH}	-	normalność KOH,
V _{KOH}	-	ilość ml KOH zużytych na miareczkowanie kwasu azotowego,
P	-	ciśnienie gazu w pipecie,
v	-	objętość pipety,
R	-	stała gazowa,
T	-	temperatura gazu w pipecie wyrażona w ^O K.

Uwzględniając, że do analiz stosowano stale ten sam roztwór, zawartość NO w gazie analizowanym obliczać można było według uproszczonego wzoru:

 $u_0 = k_u \cdot \frac{T}{P} \cdot V_{KOH}$

gdzie k, jest wartością dla danej pipety stałą.

Na wykresach zamieszczonych w dalszej części pracy stężenie NO w gazach poreakcyjnych wyrażane jest w procentach (NO = 100.u_).

2.2.3. Wyniki doświadczeń

Wyniki odzwierciedlające zależność stacjonarnych stężeń tlenku azotu od natężenia prądu elektrycznego pod ciśnieniem od 25 do 500 mm Hg ilustrują dla różnych mieszanin azotowo-tlenowych wykresy na rys.21,22,23.

Doświadczeń dla natężeń prądu niższych od zamieszczonych na wykrcsach nie udało się przeprowadzić, a to wskutek tendencji wyładowań do przechodzenia w iskrowe, a nawet całkowite ich gaśnięcie. Stąd punkty odpowiadające najniższym stosowanym natężeniom prądu przesuwają się na wykresach w miarę wzrostu ciśnienia na prawo. Dlatego na krzywych odpowiadających ciśnieniom niższym zaznaczone są punkty dla najniższego natężenia prądu 25 i 50 mA. Przy prowadzeniu procesu pod ciśnieniem 300 mm Hg i wyższym najsłabsze prądy, przy których utrzymywał się stabilny charakter wyładowań, wynosiły 100-150 mA.

Wynikł stąd problem ekstrapolowania krzywych dla niskich wartości natężenia prądu elektrycznego.

O ile ekstrapolowanie do zera zdaje się nie wzbudzać wątpliwości w przypadku krzywych odpowiadających ciśnieniom do 200 mm Hg, gdzie odpowiednie krzywe są monotonicznie rosnące, o tyle dla ciśnienia 300 mm Hg i wyższych można jedynie drogą analogii przypuszczać o przebiegu zależności. Takie hipotetyczne przebiegi zostały zaznaczone na rysunkach krzywymi przerywanymi.

Najwyższe stosowane w pracy natężenia prądu wynikały z dopuszczalnego obciążenia transformatorów i opornicy regulacyjnej. Wobec przekładni transformatorów 220/10000 V i szeregowego ich połączenia po stronie wysokiego napięcia natężeniu prądu 0,5 A w obwodzie wysokiego napięcia odpowiadało natężenie 50 A w obwodzie wejściowym, co było już granicznym obciążeniem układu. Należy jednakże zauważyć, że kilka eksperymentów, które udało się przeprowadzić przy 600 mA, dało wyniki mieszczące się w zasadzie w ogólnie obserwowanych zależnościach.

Wykresy na rys.24,25,26 ilustrują z kolei zależność stacjonarnych stężeń NO od ciśnienia przy różnych wartościach natężenia prądu. Wykres 24 odnosi się do powietrza, 25 - do mieszaniny stechiometrycznej i 26 - do "odwrotnego powietrza".



Rys.21. Zależność stacjonarnego stężenia NO w wyładowaniach świetlących od natężenia prądu dla różnych ciśnień od 25 do 500 mm Hg, N₂:0₂ = 4:1



Rys.22. Zależność stacjonarnego stężenia NO w wyładowaniach świetlących od natężenia prądu dla różnych ciśnieś od 25 do 500 Hg, N₂:0₂ = 1:1



Rys.23. Zależność stacjonarnego stężenia NO w wyżadowaniach świetlących od natężenia prądu dla różnych ciśnień od 25 do 500 mm Hg, N₂:0₂ = 1:4



Rys.24. Zależność stacjonarnego stężenia NO w wyładowaniach świetlących od ciśnienia dla różnych natężeń prądu od 25 do 500 mA, $N_2: O_2 = 4:1$



ł

Rys.25. Zależność stacjonarnego stężenia NO w wyżadowaniach świetlących od ciśnienia dla różnych natężeń prądu od 25 do 500 mA, N₂:0₂ = 1:1



Rys.26. Zależność stacjonarnego stężenia NO w wyładowaniach świetlących od ciśnienia dla różnych natężeń prądu od 25 do 500 mA, N₂:0₂ = 1:4 Najniższe ze stosowanych ciśnień podyktowane było ogólnymi założeniami pracy, której celem było zbadanie syntezy NO w warunkach o pewnym znaczeniu praktycznym i odpowiadających przejściowemu zakresowi od wyładowań świetlących do łukowych. Ponadto praca pompy szklanej (tłokowej) pod nadmiernie obniżonym ciśnieniem ulegała zaburzeniom.

Stosowanie ciśnień wyższych niż 500 mm Hg okazało się niecelowe, ponieważ w zasadzie w zakresie od 25 do 500 mm Hg można prześledzić, jak to zostanie w dalszym ciągu wykazane, najistotniejsze zmiany, jakim ulega charakter aktywacji w wyładowaniach elektrycznych. Na wskutek wymienionych powyżej ograniczeń dla ciśnień rzędu atmosferycznego można było na danej aparaturze uzyskać wyniki tylko w granicach niewielkich zmian natężenia prądu.

2.2.4. Omówienie wyników

2.2.4.1. <u>Zależność stacjonarnego steżenia NO od nateże-</u> nia pradu dla różnych ciśnień i różnych mieszanin azotowo-tlenowych

Analiza wykresów na rys.21, 22, 23 pozwala wyróżnić dwa zakresy ciśnień, przy których kształty krzywych różnią się zdecydowanie. Pod ciśnieniem 25 - 100 mm Hg uzyskuje się stężenia NO rosnące monotonicznie ze wzrostem natężenia prądu, przy czym wyniki dla coraz wyższych ciśnień są również coraz wyższe.

W granicach doświadczeń objętych niniejszą pracą drugi zakres obejmuje ciśnienia powyżej 300 mm Hg. Obserwuje się tu odwrotną zależność: ze wzrostem natężenia prądu stacjonarne stężenia tlenku azotu maleją, są one też tym mniejsze, im wyższe jest ciśnienie. Przy 150 i 200 mm Hg występuje zjawisko pośrednie: do pewnego natężenia prądu stacjonarne stężenie NO wzrasta, po przejściu przez maksimum zmniejsza się. Pośredni charakter tych krzywych wynika i stąd, że ich lewe gałęzie, odpowiadające słabszym prądom, układają się coraz bardziej stromo w miarę wzrostu ciśnienia, a prawe, odpowiadające prądom silniejszym, dowodzą zmniejszania się stężenia NO przy wzroście ciśnienia.

Współczynniki nachylenia krzywych na odcinku początkowym zmieszczono w tablicy 1, analogiczne spadki dla średnich i wyższych natężeń prądu - w tablicy 2. Średnie nachylenie krzywych przedstawiających funkcję

 $u_o = f(I)_P$

dla różnych ciśnień i różnego składu gazu, przy małych natężeniach prądu

 $\begin{bmatrix} \Delta u \\ o \pm r \\ \Delta I \end{bmatrix} = 0 \quad \text{mA} \quad \text{oraz} \quad \begin{bmatrix} \Delta u \\ o \pm r \\ \Delta I \end{bmatrix} = 0 \quad \text{mA} \quad \text{oraz} \quad \begin{bmatrix} \Delta u \\ o \pm r \\ \Delta I \end{bmatrix} = 100 \quad \text{mA} \quad \text$

P (mm Hg)	dla skł] _{50,0} (adu gazu	<u>-53</u>) mA) wyj-	$\begin{bmatrix} \Delta u_{ośr} \\ \Delta I \end{bmatrix}_{100,50} (\frac{\%}{m\Lambda})$ dla składu gazu wyjścio- wego			
	N2 ^{:0} 2 ⁼ 4:1	N2 ^{:0} 2 [™] 1:1	N2:02 1:4	^N 2 ^{∶0} 2 [≈] 4:1	N ₂ :0 ₂ = 1:1	N2 ^{:0} 2 ⁼ 1:4	
25	0.023	0.040	0.031	0.016	0 029	0.022	
50	0,025	0.068	0.051	0.028	0.042	0.041	
75	0.052	0,083	0.065	0,020	0,042	0.047	
15	0,052	0,005	0,000	0,000	0,000	0,041	
90	-	0,101	-	-	0,066	~	
100	0,061	0,110	0,075	0,040	0,070	0,061	
150	0,082	0,153	0,104	0,053	0,082	0,067	
200	0,108	0,182	0,120	0,047	0,063	0,056	

Średnie nachylenie krzywych przedstawiających funkcje

$$u_0 = f(I)_p$$

dla różnych ciśnień i różnego składu gazu, przy średnich i wyższych natężeniach prądu

 $\begin{bmatrix} \Delta u \\ \Delta sr \end{bmatrix}_{300,250} dla I_1 = 250 \text{ mA oraz} \begin{bmatrix} \Delta u \\ \Delta sr \end{bmatrix}_{500,450} dla I_1 = 450 \text{ mA}$

P (mm Hg)	Δu Jar ΔI dla ski ściowe	300,250 kadu gazu go) (<u>%</u>) u wyj-	$\begin{bmatrix} \Delta u_{o \pm r} \\ \Delta I \end{bmatrix}_{500,450} (\frac{5}{mA})$ dla składu gazu wyjściowego				
	N2:02=	N2:02=	N2:02=	N2:02=	N2:02=	N2*02=		
	411	1:1	1:4	4:1	1:1	1:4		
25	0,010	0,018	0,014	0,009	0,013 ^{xx)}	0,008		
50	0,011	0,024	0,015	0,013	0,009	0,006		
75	0,013	0,018	0,013	0,006	0,007 ^x)	0,006		
90	-	0,016	-	-	0,004 ^x)	-		
100	0,012	0,011	0,010	0,001	0,001	-0,001		
150	0,002	-0,004	-0,004	-0,005	-0,007 ^{xx})	-0,004 ^x)		
200	-0,006	-0,010	-0,005	-0,004	-0,005 ^{x)}	-0,003 ^x)		
300	-0,006	-0,006	-0,003	-0,005	-0,001	-0,003		
400	-0,008	-0,010	-0,005	-0,006	-0,004 ^{xx})	-0,003 ^{xx})		
500	-0.005	-0.010	-0.006	-0.004	-0.003	-0,003		
x war	x) wartość dla I. = 400 mA, I. = 450 mA.							

xx) wartość dla $I_1 = 400 \text{ mA}, I_2 = 500 \text{ mA}.$

Na odcinku od 0 do 50 mA w miarę podwyższania ciśnienia odpowiednie nachylenia wzrastają monotonicznie. W zakresie od 50 do 100 mA monotoniczność zachowana jest tylko do ciśnienia 150 mm Hg. Pod wyższym ciśnieniem (200 mm Hg) występuje zmniejszenie nachylenia krzywej, co dowodzi bliskiego już maksimum.

Zamioszczone w tablicy 2 wartości nachylenia krzywych na odcinkach 250-300 mA i 450-500 mA są przede wszystkim w wiekszości przypadków (z wyjatkiem krzywych odpowiadajacych najniższym stosowanym ciśnieniom) o rząd wielkości mniejsze w porównaniu z danymi tablicy 1, a dla ciśnień wyższych od 150 mm Hg przybierają wartości ujemne, O ile w tablicy 1 obserwuje się regularność wynikającą z faktu, że największo wydajności uzyskiwane są z mieszaniny stechiometrycznej, a najniższe z powietrza (ten sam charakter rozkładu współczynników), o tyle przy wyższych nateżeniach prądu regularność ta jest mniej widoczna. W zakresie ujemnych współczynników nachylenia krzywych obserwuje się tendencję do tym szybszego spadku, im wyższe były bezwzględne wartości stacjonarnego steżenia, tj. dla mieszaniny o składzie stechiometrycznym. Biorąc pod uwagę fakt. że różnice między wynikami uzyskiwanymi dla nateżeń pradu 400-500 mA i pod wyższymi ciśnieniami są dla tej samej mieszaniny substratów niewielkie (kilka dziesiatych procentu. co leży prawie w granicach błędów doświadczalnych) nachylenia krzywych pod ciśnieniami powyżej 300, a nawet 200 mm Hg i przy natężeniu prądu rzędu setek miliamperów uważać można w przybliżeniu za jednakowe dla poszczególnych mieszanin gazowych.

Rozpatrzenie przebiegu wszystkich trzech rodzajów krzywych pozwala wyrazić pogląd, że reprezentują one jedną grupę funkcji ekstremalnych, z tym że maksima pod ciśnieniem do 100 mm Hg przesunięte są w stronę większych natężeń prądu (400 mA i więcej), pod ciśnieniem 150 i 200 mm Hg leżą w zakresie gęstości prądowych objętych doświadczeniem, a dla ciśnień wyższych należy się ich spodziewać przy niższych wartościach natężenia prądu, aniżeli można je było osiągnąć w danych warunkach.

Kształt krzywych jest analogiczny w przypadku wszystkich trzech mieszanin gazowych. Występują jedynie poważne różnice ilościowe, najwyższe stężenia stacjonarne NO otrzymuje się z mieszaniny stechiometrycznej (podobnie, jak to ma miejsce w przypadku syntezy termicznej), najniższe w przypadku powietrza. Stężenia uzyskiwane z mieszaniny zawierającej azot i tlen w stosunku 1:4 są pośrednie. To zjawisko stanowi o różnicy istotnej między procesem syntezy w wyładowaniach elektrycznych a takąż reakcją pod wpływem czynnika temperaturowego.

Maksima obserwowane na omawianych wykresach zebrane zostały w tablicy 3. Zamieszczono tu też dane dotyczące najwyższych wydajności syntezy uzyskiwane pod ciśnieniami 100 i 300 mm Hg, a w przypadku mieszaniny stechiometrycznej także i dla 90 mm Hg. Przebieg krzywych zdaje się bowicm sugerować, że w tych przypadkach osiągnięte zostały również wartości maksymalne.

Dla pełności obrazu w tablicy tej dla ciśnienia 200 mm Hg i "odwrotnego powietrza" wstawiono maksimum interpolowane graficznie, co zaznaczono ujmując dane te w nawias.

Z dat zawartych w tablicy 3 widać, że położenie maksimów pod tym samym ciśnieniem zmienia się, w zależności od składu mieszaniny wyjściowej. W związku z tym zauważyć można, że im wyższe jest maksymalne stężenie stacjonarne NO pod danym ciśnieniem, przy tym niższym występuje natężenie prądu.

Uwzględniając skład gazów można stwierdzić, że maksima obserwuje się przy najniższym natężeniu prądu w przypadku mieszaniny stechiometrycznej, przy najwyższym - w przypadku powietrza. Dla "odwrotnego powietrza" położenie maksimum jest pośrednie.

Porównując otrzymane w tej pracy krzywe z analogicznymi krzywymi znalezionymi przez Malcewa, Jeriomina i Mieszkową [69] dla syntezy NO w wyładowaniach świetlacych w szerokim reaktorze zauważymy, że obok oczywistych analogii widoczne są też i różnice w funkcjonalnej zależności wydajności syntezy NO od nateżenia pradu. (N.b. autorzy ci wykonali doświadczenia przy znacznie mniejszym wachlarzu ciśnień, 50-100, 200 i 300 mmHg, co nie pozwala na pełne zestawienie obu form wyładowań). W cytowanej publikacji najwyższe osiągnieto steżenia NO sa o 30-50% niższe aniżeli uzyskane w toku niniejszej pracy w kapilarnym reaktorze, a krzywe tylko dla doświadczeń pod ciśnieniem 50 mm Hg są tam monotonicznie rosnące. Krzywa dla 100 mm Hg jest asymptotyczna i dażenie do granicy jest bardzo silnie zaznaczone. Przebieg natomiast krzywych dla 200 i 300 mm Hg jest ekstremalny i kształtem przypominają one odpowiednie krzywe uzyskane w niniejszej pracy. Podobnie dla 200 mm Hg w obu pracach uwidacznia się przesuniecie maksimum na krzywej dla mieszaniny stechiometrycznej w stronę niższych natężeń pradu.

Występujące i omówione wyżej różnice wynikają, jak się wydaje, przede wszystkim z innych zupełnie warunków chłodzenia co powoduje przejawianie się procesów termicznych już

								all by man	
1		1:4	Tm (mA)	g	450	250	(175) 150	100	
wane	ne u _{omax} (P) ia prądu lia	N2:P2 =	u omax(P) (%)	j.	12,05	10,90	(9,80) 9,68 9,59	8,23	
irne NO uzyski deniach	nia stacjonar ce im natężen	1:1 .	Im (mA)	450	400	250	150	100	
alne stężenia stacjona przy różnych ciśr	symalne stęże z odpowiadają	N2:02 =	Uomax(P) (%)	16,42	15,67 15,56 15,43 15,38	14, 17 13, 95	12,82	10,46 10,69	nolowane)
	Mak: ora:	4:1	Im (mA)	1	475	300	200	100	ości inter
Maksym		N2:02 *	^u omex(P) (%)	Ja	9,62 9,80	9,34	9,21 9,08 9,03	8, 19	h podano wart
	P4	(mm Hg)		06	100	150	200	300	(w nawiasac)

pod ciśnieniem niższym aniżeli ma to miejsce w reaktorze kapilarnym, a także i innych warunkach rekombinacji cząsteczek aktywnych. Dopiero pod ciśnieniem i przy natężeniu prądu takich, że i w reaktorze kapilarnym czynnik termiczny zaczyna przeważać, obserwuje się pełniejszą analogię między przebiegami zależności stacjonarnych stężeń NO w obu formach wyładowań świetlących.

W toku eksperymentów z mieszaniną stechiometryczną wykonano dodatkowo serię pomiarów pod ciśnieniem 90 mm Hg zauważywszy, że w tych warunkach wydajności reakcji mogą być nieco wyższe. Istotnie stosując natężenie prądu 450 mA, udało się uzyskać stężenie NO w gazach poreakcyjnych wynoszące 16,4%, co stanowi najwyższą z opublikowanych dotąd wiarygodnych danych dotyczących syntezy tlenków azotu w wyładowaniach elektrycznych jakiegokolwick typu.

Przebieg krzywych na rys.21-23, a zwłaszcza ich części odpowiadających wyższym natężeniom prądu może sugerować, że ogólna wydajność reakcji wzrasta ze wzrostem ciśnienia do pewnej granicy, a następnie spada, przy czym najkorzystniejsze warunki syntezy odpowiadają ciśnieniu 100 mm Hg. Ponieważ jednak miarą całkowitej ilości zsyntetyzowanego tlenku azotu jest nie jego stężenie wyrażone ułamkiem molowym, lecz iloczyn tegoż ułamka przez ciśnienie (u₀ . P), przeto właściwe stosunki odpowiadające wydajnościom materiałowym procesu ilustruje wykres (rys.27), na którym naniesiono zależność iloczynu (u₀.P) od natężenia prądu dla różnych ciśnień.

Uwidacznia się stały wzrost całkowitej wydajności przy prowadzeniu procesu pod wyższymi ciśnieniami, przy czym w miarę wzrostu ciśnienia i natężenia prądu różnice między poszczególnymi krzywymi stają się coraz mniejsze.

Reasumując - doświadczenia zreferowane na wstępie niniejszego rozdziału okazują, że stacjonarne stężenia NO w reaktorze, w którym zorza dodatnia zamknięta jest w rurkę kapilarną, są najwyższe dla natężenia prądu ok.400-450 mA i ciśnienia 90-100 mm Hg, przy czym z trzech badanych mieszanin azotowo-tlenowych - mieszanina stechiometryczna daje koncentrację największą, powietrze - najmniejszą. Całkowita wydajność mierzona iloczynem (u .P) wzrasta natomiast ze wzrostem ciśnienia. Szczytowe stężenie osiągnięto pod ciśnieniem 90 mm Hg, przy natężeniu prądu 450, syntetyzując z mieszaniny N₂:0₂ = 1:1 - 16,4% NO.



Rys.27. Zależność ilości zsyntetyzowanego NO w wyładowaniach świetlących od natężenia prądu N₂:0₂ = 4:1

2.2.4.2. <u>Zależność stacjonarnego steżenia NO od ciśnienia</u> <u>dla różnych nateżeń pradu i różnych mieszanin</u> <u>azotowo-tlenowych</u>

Jak wynika z wykresów na rys.24. 25. 26 - krzywe odzwierciedlające zależność stacjonarnych stężeń tlenku azotu w elektrycznych wyładowaniach świetlacych w reaktorze kapilarnym sa we wszystkich analizowanych przypadkach ekstremalne. Przy nateżeniu pradu 25 - 75 mA maksima nie zostały osiągnięte, lecz bieg krzywych wydaje się niedwuznacznie wskazywać na taki właśnie charakter tych funkcji. Zmiana natężenia pradu nie wpływa więc tu na zasadniczą postać zależności, ma decydujące natomiast znaczenie, jeśli idzie o położenie i kształt samego maksimum. Przy słabszych pradach najwyższe osiągalne stężenia NO leżą w zakresie stosunkowo wysokich ciśnień i nachylenie krzywych w pobliżu maksinów jest w tym przypadku stosunkowo niewielkie. W miare podwyższania nateżenia pradu maksima stają się coraz silniej zaznaczone i przesunięte w kierunku niskich ciśnień. Maksymalne wartości stężenia stacjonarnego NO ujęte zostały w tablicy 4. Wykazano w niej również ciśnienia, pod którymi maksimum zostaje osiagniete.

Dla kilku przypadków analiza zmian wartości u ze zmianą ciśnienia skłoniła do wykreślnej interpolacji. Dane takie zamieszczone są w tablicy w nawiasach obok najbliższych odpowiadających danemu punktowi dat eksperymentalnych. Charakter maksimów obrazują tablice 5, 6 i 7, w których zamieszczono obliczone średnie spadki krzywych na odcinkach poprzedzających maksimum i bezpośrednio po nim następujących.

Zarówno w zakresie dodatnich, jak i ujemnych nachyleń krzywych – bezwzględna wartość Au / AP wzrasta ze wzrostem natężenia prądu, a ponadto największa jest w okolicy maksimum w przypadku stosowania jako surowca do syntezy gazu o składzie stechiometrycznym, pośrednia w przypadku "odwrotnego powietrza", dla powietrza zaś odpowiednie wartości są najniższe. Stoi to w związku z omówioną już poprzednio różnicą bezwzględnych wartości stężeń NO osiąganych dla poszczególnych mieszanim gazowych przy równocześnie bliskich wartościach ciśnień, w których obserwuje się występowanie maksimum.

Z danych zawartych w tablicy 4 wynika, że różnice w położeniu maksimów zaznaczają się nieco wyraźniej tylko w przypadku słabszych prądów. W tych przypadkach dla powietrza maksimum przesuwa się w kierunku wyższych ciśnień, dla mieszaniny stechiometrycznej zachowuje miejsce pośrednie, a

Maksymalne stężenia stacjonarne NO uzyskiwane przy różnych natężeniach prądu

I	Maksy	Maksymalne stężenie stacjonarne u _{omax(I)} oraz odpowiadające im ciśnienia P _m				
(mA)	N2:02	= 4:1	N2:02	1:1	N2:02 =	1:4
υ	omax(I) (%)	P _m (mm Hg)	u _{omax} (I) (%)	Pm (mm Hg)	^u omax(I) (%)	Pm (mm Hg)
100	8,22	300	12,12 12,27	200	8,80	200
150	(8,85) 8,85 8,68	(225) 200	(13,1) 12,98	(170) 150	9,98	150
200	(9,2) 9,10 9,22	(190) 200	13,56 13,69	150	(10,80)	(125)
300	(9,5) 9,38 9,30 9,13	(130) 100	15,38 15,62	90	11,62	100
400	10,20	100	16,15 16,28	90	11,98	100
500	(10,35) 10,3 10,12	(90) 100	-	-	- 1	-

(w nawiasach podano dane interpolowane)

Średnie nachylenia krzywych przedstawiających funkcję

$$u_0 = f(p)_I$$

przy różnych natężeniach prądu w pobliżu maksimów

 $N_2 : 0_2 = 4 : 1$

^{△U} 02 <u> △P</u> 2 (第) (mm Hg)	-0,0131 -0,0122 -0,0123 -0,0132 -0,0266 -0,0306
^{△u} o1 △P1 (細 Hg)	0,0046 0,0153 0,0156 0,0218 0,0293 0,1150
∆P2 (mn Hg)	100 175 110 70 (60)
∆u ₀ 2 (K)	1,31 (2,12) (1,35) (0,92) (1,84)
AP. (mm Hg)	100 75 65 90
^{Ju} o1 (%)	0,46 (1,15) (1,42) 5,2 (10,35)
ciśnie- nie w maksi- mum P m (mm Hg)	300 (225) (190) (130) 100 (90)
I (mA)	100 150 200 500 500

Umaght:

- 1) Symbole z indeksem "1" odnoszą się do odcinka krzywej dla P < P_m , Symbole z indeksem "2" dla P > P_m ,
 - 2) Oznaczenia w nawiasach pż tablica 4.

Średnie nachylenia krzywych przedstawiających funkcję

 $u_0 = f(P)_I$

przy różnych natężeniach prądu w pobliżu maksimów

M2:02=1:1

e w krsi- hgg) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	4u ₀₁ (%) (%) 2,76 3,26 3,26	4P1 (m Hg) 100 100 100 40	du _o 2 (%) 1,54 2,64 4,87 3,80	AP ₂ (画 元) 130 150 110	^{Δu} ₀₁ <u>ΔP</u> (瓜山 HE) (瓜山 HE) 0,0320 0,0395 0,0812	Δu _{o2} ΔT ₂ (5) (5) (mn Hg) -0,0154 -0,0203 -0,0325 -0,0346
	1.01	65	3,27	60	0, 1078	0,0545

Uwagi:

1) Symbole z ideksem "1" odnoszą się do odcinka krzywej dla $P < P_m$.

2) Symbole z indeksem "2" - dla $P > P_{m_0}$.

3) Oznaczenia w nawiasach - p. tablica 4.

Średnie nachylenia krzywych przedstawiających funkcje

 $u_{0} = f(P)_{I}$

przy różnych natężeniach prądu w pobliżu maksimów

 $N_2 = 0_2 = 1 = 4$

Δu ₀₂ ΔP ₁ (%) (mn Hg)	-0,0060 -0,0139 0,0160 -0,0200 0,0298
Δu ₀₁ ΔP ₁ (%) (m Hg)	0,0205 0,0270 0,0298 0,0484 0,1046
∆P2 (mm Hg)	100 150 75 100 100
^{Au} o2 (%)	0,60 2,08 (1,20) 2,00 2,98
^{AP} 1 (mm Hg)	100 75 50 50
⁴ uo1 (۶)	2,05 2,03 (1,48) 2,42 5,23
ct snie- nie w mum Pm (mm Hg)	200 150 (125) 100 100
I (mA)	100 150 200 300 400 500

Uwagi:

- 1) Symbole z indeksem "1" odnoszą się do odcinka krzywej dla P < P_m Symbole z indeksem "2" - dla $P > P_{m_9}$
 - 2) Oznaczenia w nawiasach p.tablica 4.

dla mieszaniny N₂:0₂ = 1:4 leży przy ciśnieniu najniższym. Ta regularność zachowuje się do natężenia prądu 200 mA. Przy 300 mA różnice stają się znacznie mniejsze, a przy 400 praktycznie zanikają.

Należy zwrócić uwagę, że Colin i Tartar [27], którzy analizowali wpływ ciśnienia na syntezę NO w wyładowaniach świetlacych uzyskali podobny kształt krzywych z tym, że doświadczenia ich ograniczyły się do prób z powietrzem i do prądów od 39 do 190 mA. W tym jednak zakresie otrzymali krzywe z maksimami, które przesuwały się w stronę coraz niższych ciśnień i stawały się coraz bardziej "ostre" w miarę zwiększania natężenia prądu.

Podsumowując wnioski zawarte w tym rozdziale należy zwrócić uwagę, że dla wszystkich trzech badanych mieszanin gazowych stacjonarne stężenia NO maleją szybko ze wzrostem ciśnicnia i to tym szybciej, im wyższe stosuje się natężenie prądu. Przy natężeniu prądu 500 mA spada ono pod ciśnieniem 500 mm Hg do ok. 3,5 - 4,5%, co osiągalne jest również metodami termicznymi.

Łącznie z poprzednio omówionymi zjawiskami można wysunąć wskazówkę praktyczną: jeśli zależy na uzyskaniu możliwie wysokiego stężenia NO w gazie poreakcyjnym stosować należy możliwie niskie ciśnienie, wyładowania świetlące z energicznie chłodzoną strefą zorzy dodatniej oraz stosunkowo duże natężenie prądu wynoszące ok. 0,5 A. Przy stosowaniu reaktora kapilarnego o średnicy rurki 0,3 cm (jak to miało miejsce w niniejszej pracy)-odpowiada to gestości pradu 7 A/cm²uzyskać stężenie ok. 16% NO, z mieszaniny stechiometrycznej i ok. 10% NO z powietrza.

Dla uzyskania najwyzszych wydajności bezwzględnych (z czym wiąże się wydajność energetyczna procesu) bardziej celowe jest prowadzenie procesu pod ciśnieniem wyższym, bliskim atmosferycznemu (rzędu 500 mm Hg) przy niskim jednakże natężeniu prądu. Nadmierne ograniczanie prądu jest wszakże o tyle niecelowe, że wówczas wartości maksymalne stacjonarnych koncentracji NO stają się coraz mniejsze. Pod ciśnieniem 400 - 500 mm Hg i przy natężeniu prądu 100 mA można spodziewać się w omawianym typie wyładowań stężenia NO w produkcie 8-9% z mieszaniny stechiometrycznej i ok. 6% z powietrza.

2.2.4.3. Warunki i formy przejawiania się aktywacji elektrycznej i termicznej w wyładowaniach świetlących

Przy zachowaniu parametrów stosowanych w ninicjszej pracy jednolity w zasadzie rodzaj wyładowań elektrycznych zmienia sie w sposób istotny w miare podwyższania ciśnienia. Przy nateżeniu pradu rzędu setek miliamperów i pod ciśnieniem do 100-150 mm Hg zależność nałożonego napiecia od nateżenia prądu jest prawie liniowa, a odpowiednie punkty pomiarowe układają sie niemal równolegle do osi X (rvs.5). W miare podwyższania ciśnienia nachylenie krzywych gwałtownie wzrasta. O ile pod ciśnieniem 100 mm Hg podwyższeniu natężenia prądu od 300 do 600 mA towarzyszy zmniejszenie spadku napiecia na elektrodach o 0.05 kV, to pod ciśnieniem 300mm Hg zmniejszenie to wynosi już 0.35 kV. a pod ciśnieniem 500mm Hg 0,7 kV. Ogólnie obserwowana malejąca charakterystyka prądowo-napieciowa wskazuje, że wyładowania określane w pracy jako świetlące - są właściwie na pograniczu wyładowań łukowych. W tych ostatnich. wskutek lawinowo przebiegającej jonizacji. obserwuje się szczególnie duży spadek napięcia w miarę podwyższania natężenia prądu. W wyładowaniach świetlących zasadniczy spadek napiecia nastepuje w obszarach ciemni przykatodowych (ciemnie Astona, Crooksa, i Faradaya), podczas gdy w strefie dobrze przewodzącej plazmy spadek ten jest niewiclki. Tym tłumaczy się brak wyraźnego wpływu napięcia na proces przebiegający w zorzy dodatniej. W wyładowaniach łukowych spadek napięcia rozkłada się bardziej równomiernie na całej długości wyładowan.

Biorąc pod uwagę zjawisko Ramsauera, który stwierdził, że maksimum prawdopodobicństwa wychwytu elektronów przez wiekszość gazów występuje przy natężeniu pola rzędu kilkunastu Volt/cm. a także zakładając, że niezależnie do zszczegółowego mechanizmu aktywacji elektrycznej jej źródłem jest pierwotne zderzenie z elektronami, można wysnuć wniosek, że zorza dodatnia wyładowań świetlacych stanowi układ bardziej sprzyjający reakcji aktywowanej czymnikiem elektrycznym aniżeli kuk. W zorzy dodatniej bowiem występują cząstki nakadowane, obdarzone znaczną energią kinetyczną, uzyskaną poza strefa reakcji, które tu wskutek zderzeń przekazują drobinom posiadany zapas energii zużywanej ostatecznie w znacznej mierze na realizację procesów obserwowanych makroskopowo jako reakcja chemiczna, W łuku cząstki te, poruszające się w polu wysokiego napięcia, wywołują przede wszystkim lawinową jonizacje i powoduja podniesienie temperatury układu. Ponieważ jak to zaznaczono na wstępie, jony nie stanowią w zasa-
dzie cząstek bardziej reaktywnych od drobin obojętnych - aktywacja elektryczna w łuku jest o wiele słabiej wyrażona.

Ponisważ w założeniu o aktywacji elektrycznej leży przyjęcie pierwotnego zderzenia cząsteczki ośrodka z elektronem interesujące będzie porównanie rzędu wielkości natężenia przepływu elektronów (obliczone z gęstości prądowej tablica 8) z obliczoną zawartością drobin obojętnych w jednostce objętości reaktora. W tablicy 9 zamieszczono te stężenia w przedziale temperatur, które prawdopodobnie mogą wchodzić w rachubę w wyładowaniach typu stosowanego w niniejszej pracy. Zauważyć należy, że ilość elektronów przechodzących przez poprzeczny przekrój reaktora w ciągu sekundy jest średnio o rząd wielkości większa od ilości cząsteczek znajdujących się w strefie reakcji (objętość rurki kapilarnej, w której zamknięta jest zorza dodatnia wyładowań wynosi 0,288 cm³).

Jeśli przyjmiemy ilość zderzeń elektronów z drobinami w jednostce czasu za miare szybkości procesów aktywowanych "elektrycznie" zauważymy, że nawet w przypadku wzrastania temperatury ze wzrostem ciśnienia i nateżenia pradu - ogólne stężenie cząsteczek przy podnoszeniu ciśnienia w strefie wyładowań wzrasta, a w związku z tym i ilość procesów elementarnych. Jeśli w ślad za tym nie idzie podwyższenie wydajności prowadzonej w wyładowaniach reakcji chemicznej, to przyczyna leży w jakościowej zmianie form wyładowań i w podwyższonej temperaturze do wartości takiej, że zaczyna ona odgrywać rolę w sensie sprzyjania reakcji odwrotnej do zamierzonej, tj. reakcji rozkładu wytworzonego NO. Trzeba jednak podkreślić, że rozkład NO może występować także pod wpływom czysto elektrycznych czynników, w tym działaniem wyładowań elektrycznych "zimnych" (cichych, koronowych) [75, 76, 77, 78]. We wstępie już zaznaczono, że syntezy NO daje się urzeczywistnić tylko w wyładowaniach o średniej i większej mocy, a wiec w wyładowaniach cichych lub koronowych nie następuje. Wynika stąd wniosek, że najbardziej korzystne z punktu widzenia uzyskiwania NO z pierwiastkow jest prowadzenie procesu w wyładowaniach świetlacych. których temperatura odpowiadająca energii cząstek obojetnych jest rzędu setek stopni Celsjusza, a ciśnienie niewiele różni się od 100 mm Hg. Są to warunki istnienia plazmy nieizotermicznej. Pod niskim ciśnieniem i przy średnich i małych prądach energia elektronów zużywa się na wytwarzanie cząsteczek aktywnych z punktu widzenia syntezy NO lub ogólnej aktywacji elektrycznej procesów chemicznych. Szybkość czastek naładowanych jest w wyładowaniach tego rodzaju duża.

strefę reakcji									
Natęże- nie prą- du I (mA)	Gęstość prądu \mathcal{O}_{I} $\left[\frac{A}{cm^{2}}\right]$	Natężenie przepływu elektronów (<u>elektronów</u>) cm ² sek	Ilość elektronów przechodzących w ciągu sekundy przez przekrój po- przeczny kapilary reaktora						
25	0 y 35	0,156 . 10 ¹⁸	1,1 . 10 ¹⁶						
50	0,70	0,313 . 10 ¹⁸	2,2 . 10 ¹⁶						
75	1,05	0,579 . 10 ¹⁸	3,3 . 10 ¹⁶						
100	1,40	0,626 . 10 ¹⁸	4,4 . 10 ¹⁶						
150	2,10	0,939 . 10 ¹⁸	6,6 . 10 ¹⁶						
200	2,80	1,252 . 10 ¹⁸	8,8 . 10 ¹⁶						
250	3,50	1,565 . 10 ¹⁸	11,0 . 10 ¹⁶						
300	4,20	1,878 . 10 ¹⁸	13,2 . 10 ¹⁶						
400	5,60	2,504 . 10 ¹⁸	17,6 . 10 ¹⁶						
500	7,00	3,125 . 10 ¹⁸	22,0 . 10 ¹⁶						
600	8,40	3,756 . 10 ¹⁸	26,4 . 10 ¹⁶						
			and the second second						

Nateżenie przepływu ładunków elektrycznych przez

73

.

Tablica 9

obliczone z wzoru $\frac{M}{V} = \frac{P}{kT}$

stężenie drobin gazu w plaźmie wyładowań pod różnymi oiśnieniemi i dla różnych temperatur

(czasteczek	73 [°] K T=1173 [°] K 30 [°] C t=900 [°] C	1,016 0,2010 ¹⁶	3°10 ¹⁶ 0.4°10 ¹⁶	2°10 ¹⁶ 0.6°10 ¹⁶	5.10 ¹⁶ 0 8.10 ¹⁶	1, 10 ¹⁶ 1, 2, 10 ¹⁶	2.1016 1.6.1016	3, 10 ¹⁶ 2, 4, 10 ¹⁶	1, 10 ¹⁶ 3, 2, 10 ¹⁶	0.10 ¹⁶ 4,0.10 ¹⁶
aźmie <u>N</u>	T=97 t=70°C t=70°C t=77	0,3,10 ¹⁶ 0,24	0,6,10 ¹⁶ 0,48	0,9,10 ¹⁶ 0,72	1,2.10 ¹⁶ 0,96	1,8,10 ¹⁶ 1,44	2,4.10 ¹⁶ 1,92	3,6,10 ¹⁶ 2,86	4°8°10 ¹⁶ 3,84	6,0,10 ¹⁶ 4,80
e cząsteczek w pla rzy temperaturze	T=573°K t=300°C	6 0,4,1016	6 0,8°10 ¹⁶	6 1,2°10 ¹⁶	5 1,6.10 ¹⁶	6 2,04,010 ¹⁶	6 3,2, 10 ¹⁶	6 4,8,10 ¹⁶	6 4 10 ¹⁶	6 8 .0.10¹⁶
Stężenie	$T=293^{\circ}K$ $t=20^{\circ}C$	0,8°10 ¹⁶	8 1,6°10 ¹⁶	2 2.4.10 ¹⁶	16 3,2°30 ¹⁶	04 4 8° 10 ¹⁶	2 6,4,1016	9,6°10 ¹⁶	4 12,8,10 ¹⁶	6 16 ,0,10¹⁶
Clánieni c P	mm Hg) (at)	25 0°03	50 0,06	75 0,10	100 0,13	150 0,20	200 0,27	300 0,40	400 0,54	600 0,81

ich energia kinetyczna uzyskana w polu elektrycznym przekracza znacznie energię odpowiadającą tomperaturze cząsteczkowej w układzie. W miarę podwyższania ciśnienia zwiększa się ilość drobin w jednostce objętości, maleją odległości międzycząsteczkowe, zmniejsza się ich droga swobodna wskutek większej ilości zderzeń, następuje szybsze wyrównanie rozkładów energii obu rodzajów cząstek: obojętnych i obdarzonych ładunkiem elektrycznym. Wzrasta więc temperatura ośrodka i zaczyna odgrywać coraz większą rolę w procesach w plaźmie, która przechodzi w ten sposób w izotermiczną.

Eksperymentalnym potwierdzeniem tego rodzaju jakościowego obrazu procesów składających się na proces chemiczny jest przede wszystkim fakt uzyskiwania w wyładowaniach świetlących stacjonarnych stężeń NO przewyższających ok. 3-krotnie najwyższe koncentracje przewidywane drogą rozważań termodynamicznych, a wielokrotnie większe od stężeń, jakie odpowiadają stanowi równowagi w temperaturze wyładowań.

Biorąc to pod uwagę praktycznie wszystkie wykazane w tej pracy wyniki odpowiadają ponadrównowagowym koncentracjom NO.

Jeśli jednakże nieizotermicznemu charakterowi plazmy w zorzy dodatniej wyładowań świetlących przypisujemy fakt uzyskiwania wysokich stężeń stacjonarnych NO, a przejściu tych wyładowań w postać bliższą łukowi elektrycznemu obniżanie wydajności syntezy tlenku azotu pod wyższymi ciśnieniami i przy wyższym natężeniu prądu, mogłoby być interesujące ukazanie tego zjawiska na podstawie zmiany jakiejś wielkości ściśle związanej z jedną z form aktywacji elektrycznej lub termicznej. Analiza różnic między wydajnościami syntezy uzyskiwanymi z mieszanin azotowo-tlenowych o różnym składzie nasunęła myśl, że taką wielkością ilustrującą zmiany w charakterze procesu może być iloraz:

$$Q_n = \frac{u_0^2}{u_{Ns} \cdot u_{Os}}$$

gdzie:

u_o - stacjonarne stężenia NO uzyskiwane w wyładowaniach, u_{Ns} = u_N - $\frac{u_o}{2}$ - stężenic azotu w gazie po reakcji, u_{Os} = u_o - $\frac{u_o}{2}$ - stężenie tlenu w gazie po reakcji.

(2.13)

Iloraz ten odpowiada stałej termodynamicznej równowagi reakcji syntezy

$$N_2 + 0_2 = 2 N0$$

Wartość tej stałej przy prowadzeniu tego procesu w warunkach "aktywacji termicznej" (czyli w zakresie rozważanym przez klasyczną termodynamikę) nie zależy od stężenia substratów, a więc od stosunku N_2/O_2 . Jak jednak wynika z doświadczeń, w tym także uzyskanych w toku przedstawionej tu pracy, w warunkach "aktywacji elektrycznej" iloraz ten nie jest niezależny od składu gazów, gdyż stacjonarne stężenia NO uzyskiwane z mieszaniny ($N_2 + 4O_2$) są wyraźnie wyższe od stężeń otrzymywanych w analogicznych warunkach z mieszaniny ($4N_2 + 1 O_2$).

Wobec tego należało się spodziewać, że dla zakresu ciśnień i natężeń prądu, przy których dominują zjawiska determinujące przewagę elektrycznego czynnika w procesie - krzywe zależności $Q_n = f(I)$ będą przy danym ciśnieniu i dla różnych składów gazowych rozbieżne. W przypadku odwrotnym tj. w warunkach, w których zmiana funkcji określających stan układu da się opisać równaniami termodynamiki klasycznej, odpowiednie krzywe dla wszystkich mieszanin gazowych powinny się pokrywać.

Obliczone dla poszczególnych stężeń u wartości iloczynu Q naniesiono na wykresy jako funkcję natężenia prądu i zgrupowano na rysunkach 28 - 36, dla każdego ciśnienia oddzielnie.

Krzywe na rysunkach 28 - 30, odpowiadające ciśnieniom 25, 50 i 75 mm Hg wzrastają jednostajnie, przy czym zaznacza się ich silna rozbieżność, zwłaszcza krzywej dla powietrza w porównaniu z pozostałymi. Pod ciśnieniem 25 mm Hg najwyższe wartości Q osiągane są dla mieszaniny stechiometrycznej, pod ciśnicniem 50 mm Hg krzywe dla mieszaniny stechiometrycznej i "odwrotnego powietrza" praktycznie się pokrywają, lecz znacznie różnią się one obie nachyleniem od krzywej dla powietrza. Pod wyższymi ciśnieniami najwyższe wartości iloczynu Q przy natężeniu prądu większym od pewnej wartości granicznej, zależnej od ciśnienia, uzyskuje się dla "odwrotnego powietrza".



Rys.28. Zależność $q_n = f(I)$ dla P = 25 mm Hg i dla różnych mieszanin substratów



Rys.29. Zależność $Q_n = f(I)$ dla P = 50 mm Hg i dla różnych mieszanin substratów





mieszanin substratów



Rys.32. Zależność Q = f(I) dla P = 150 mm Hg i dla różnych mieszanin substratów



so no iso zoo zoo zoo zoo zoo zoo zoo zoo zoo J[mA]Rys.34. Zależność Q = f(I) dla P = 300 mm Hg mieszanin substratów

2

81

N2:02 = 4:1

P = 300 mm Hg





Rys.36. Zależność $Q_n = f(I)$ dla P = 500 mm Hg i dla różnych mieszanin substratów

Bardzo interesująca jest analiza prawych części rozważanych krzywych, Począwszy od ciśnienia 100 mm Hg, gdzie wskutek omówionego już poprzednio asymptotycznego charakteru zależności stacjonarnego stężenia NO od natężenia prądu występują na krzywych na rys.31 prawie poziome odcinki, gałęzie krzywych odpowiadające natężeniom prądu ponad 150 - 200 mA mają tendencję do zbliżania się aż dla ciśnienia 500 mm Hg prawie dokładnie się pokrywają (rys.36).

Wydaje się, że uwzględniając z jednej strony ekstremalny charakter krzywych przedstawiających zależność stacjonarnych stężeń NO od natężenia prądu pod wyższymi (ze stosowanych w tej pracy) ciśnieniami, jak i bezwzględne wartości u oraz różnice występujące na krzywych zależności ilorazu od natężenia prądu dla różnych mieszanin azotowo-tlenowych pod różnymi ciśnieniami, z drugiej zaś mając na uwadze zbliżanie się wartości O dla różnych składów substratów w miarę stosowania coraz wyższych ciśnień, można uważać hipotezę o termicznej przyczynie obniżania wydajności syntezy NO w wyładowaniach elektrycznych za potwierdzoną a cykl wykresów na rys.28 - 36 za jej przekonywującą przesłankę.

Jako uogólnienie powyższych rozważań można stwierdzić, że wymienione w punkcie 2.2.4.2.optymalne warunki otrzymywania NO wynikają ze specyfiki wyładowań świetlących i z nieizotermicznego charakteru plazmy ich zorzy dodatniej. Niewielki stopień przemiany pod niskimi ciśnieniami i przy słabych prądach spowodowany jest małą ilością przemian prowadzących do powstawania cząstek, których obecność jest niezbędna dla procesów o aktywacji elektrycznej. Znaczne obniżenie wydajności obserwowane pod wyższym ciśnieniem przypisać należy czynnikom termicznym, w szczególności zmianie własności plazmy wyładowań.

Pośrednim dowodem tego i ilustracją przebiegu są zmiany wartości ilorazu z iloczynu stężeń reagentów rozważanej reakcji (równanie 3.13): w miarę wzrostu ciśnienia prawe gałęzie odpowiednich krzywych przedstawiających zależność $Q_m = F(I)$ dla różnych składów gazów wyjściowych zbliżają się, a w przypadku ciśnienia 500 mm Hg prawie się pokrywają, Można więc na ich podstawie obserwować, jak w miarę wzrostu ciśnienia i dla większych gęstości prądowych elektryczny charakter procosu znamienny odstępstwami od prawa działania mas ustępuje termicznemu, w którego istocie leży zgodność z tym prawem i niezależność ilorazu Q_n od składu gazu.

2.2.4.4. <u>Analiza zgodności uzyskanych danych z wyprowadzo-</u> nym równaniem

O ile równanie wyprowadzone w punkcie 2.12 jest słuszne. spełniać się ono powinno dla wszystkich mieszanin azotowotlenowych przy tych samych współczynnikach A. B. a. b. z. przynajmniej w tym zakresie, w którym temperatura plazmy i warunki rekombinacji nie ulegają wiekszym wahaniom. W celu sprawdzenia zgodności tego równania z danymi eksperymentalnymi przeprowadzono analizę zależności stacjonarnych stężeń NO uzyskiwanych z poszczególnych mieszanin azotowo-tlenowych od iloczynu natężenia prądu i ciśnienia. Na wykresach rys.37 dla powietrza, rys.38 dla mieszaniny stechiometrycznej rys.39 dla "odwrotnego powietrza") na osi rzędnych zaznaczone są koncentracje stacjonarne tlenku azotu, na osi odciętych - iloczyn natężenia pradu i ciśnienia wyrażony w amperovorrach. Punkty doświadczalne zostały naniesione w sposob umożliwiający odróżnienie ciśnienia, pod którym zostały uzyskane.

Linie ciągłe na wszystkich trzech wykresach przedstawiają jedno równanie, mianowicie:

$$u_0 = 0,058 \circ u_N^{3/4} \circ u_0 \circ (1 - e^{-0,072 \circ I \circ P})$$
 (2.14)

Widać bardzo dobrą zgodność tych krzywych z danymi eksperymentami w zakresie od wartości iloczynu natężenia prądu i ciśnienia ok. 20-30 amperotorrów. Powyżej tej wartości iloczynu (I.P) występują odchylenia, które zostaną w dalszym ciągu odrębnie omówione. Tu zwrócić wypada uwagę na fakt, że praktycznie wszystkie dane doświadczalne dla ciśnień, do 75 - 100 mm Hg leżą na tych krzywych, a jest to zakres, w którym obserwuje się monotoniczność funkcji u = $f(I)_p$ i równocześnio zdecydowaną przewagę aktywacji elektrycznej. Odchylenia od równania występują dla wyższych wartości ciśnienia, gdzie zaznacza się już wyraźnie czynnik termiczny.

Równanie 2.14 jest całkowicie identyczne z wyprowadzonym poprzednio równaniem 2.12 po podstawieniu następujących wartości na stałe:

> A = 0,058 a = 0,75 = 3/4B = 0,072 b = 1 Z = 1



Stałe uzyskano opracowując wyniki odpowiadające monotonicznie wzrastającym odcinkom krzywych u = F(I.P) metodą najmniejszych kwadratów i przyjmując średnie arytmetyczne.

Zgodność danych doświadczalnych z równaniem 2.12 potwierdza słuszność założeń dokonanych przy wyprowadzeniu wzoru. Na uwagę zasługują przy tym wartości współczynników występujących w wykładnikach potęgowych stężeń azotu i tlenu, które określają kinetykę procesu syntezy NO. Ich stosunek wyraża się niewielkimi liczbami całkowitymi (3:4).

Analiza wartości poszczególnych współczymików pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Rekombinacja aktywnych cząstek odpowiedzialnych za procesy o aktywacji elektrycznej (opisana równaniem 2.6) jest zjawiskiem przebiegającym według równania pierwszego rzędu. Wynika to z wartości współczynnika z = 1. Może to nasuwać przypuszczenie, że rekombinacja ta przebiega w obszarze dyfuzyjnym na powierzchni ścianek reaktora.
- 2) Szybkość syntezy tlenku azotu w plazmie zorzy dodatniej wyładowań świetlących przebiega według równania kinetycznego, w którym udział azotu występuje w potędze 3/4. udział zaś tlenu w pierwszej. Ułamkowy rząd reakcji w odniesieniu do azotu przy pierwszym rzędzie w odniesieniu do tlenu świadczy o zmniejszonej reaktywności cząsteczek azotu, względnie o złożonym procesie ich aktywowania (mechanizm łańcuchowy). Może to być też rezultatem faktu, że czas życia pobudzonych drobin azotu jest dłuższy i nie każde ich zderzenie z drobinami tlenu jest efektywne w sensie urzeczywistnienia syntezy NO. Wartości znalezionych współczynników i ogólna zgodność równania z eksperymentem potwierdzają też poprawność założenia o pierwszym rzędzie reakcji rozkładu NO działaniem wyładowań elektrycznych, które przyjete było na podstawie danych literaturowych.
- 3) Stała A = 0,058 stanowi prosty stosunek współczymików kinetycznych występujących w równaniu (2.1):

$$A = \frac{k_1}{k_2} = 0,058 \qquad (2,15)$$





A zatem współczynnik kinetyczny k, procesu syntezy tlonku azotu w warunkach aktywacji elektrycznej jest ok. 17-krotnie mniejszy od takiegoż współczymnika procesu rozkładu, spowodowanego również czynnikami natury elektrycznej.

4) Z wartości stałych i z asymptotycznego przebiegu krzywych określonych równaniem (2.14) wynikają najwyższe stacjonarne stężenia NO, jakie teoretycznie mogą być osiągnięte przy optymalnych warunkach prowadzenia procesu (tj. przy odpowiednim doborze natężenia prądu i ciśnienia). Wartości tych maksymalnych koncentracji (oznaczone przez u omaxmax) dla trzech mieszanin azotowo-tlenowych używanych w toku niniejszej pracy zamieszczono w tablicy 10.

Tablica 10

Maksymalne wartości stężenia stacjonarnego NO wynikające z równania

N2:02	UN	u _o	u ^{3/4} u _o	^u omaxmax= =0,058 u _N ^{3/4} u (%)	u _{omaxmax} obserwowane (%)	
4:1	0,78	0,21	0,174	10,1	9,8	
1:4	0,503	0,497	0,298	13,45	12,05	
1:1	0,185	0,815	0,230	17,3	16,4	
0,43:0,57	0,43	0,57	0,303	17,75	-	

 $u_0 = 0,058 \cdot u_N^{3/4} \cdot u_0 \cdot (1 - e^{-0,072 I_0P})$

2.2.4.5. <u>Analiza odchyleń danych doświadczalnych od wy-</u> prowadzonego wzoru

Porównanie wykresów na rys.37, 38, 39 pozwala stwierdzić że podział ciśnień, pod którymi prowadzono doświadczenia na zakresy poniżej i powyżej 100 mm Hg znajduje tu pełniejsze uzasadnienie. Wszystkie punkty doświadczalne odpowiadające prowadzeniu procesu pod ciśnieniami niższymi od 100mm Hg leżą całkowicie na krzywej teoretycznej. Dla ciśnień wyższych obserwuje się coraz większe odchylenia, a dla 400 i 500mm Hg, wskutek braku danych leżących w zakresie niskich wartości iloczynu natężenia prądu i ciśnienia, wszystkie punkty eksperymentalne leżą poza tą krzywą. Rozpatrując jednakże na wykresie przebieg stacjonarnych stężeń NO uzyskiwanych pod różnymi ciśnieniami jako funkcji iloczynu (I.P) można wyrazić pogląd, że ekstrapolacja wyników dla 400 i 500 mm Hg powinna logicznie iść w kierunku zgodności z krzywą teoretyczną przy niskich wartościach "I.P).

Odchylenia obserwowane pod wyższymi ciśnieniami zaczynają się powyżej wartości iloczynu I.P) = 20 - 30 A.mm Hg i są tym większe, im wyższe było ciśnienie podczas reakcji. Przejawiają się one uzyskiwaniem miejszych stężeń stacjonarnych NO od przewidywanych, występowaniem maksimów niższych od wyliczonych wartości u jerzy tym różnych pod rożnymi ciśnicniami oraz ujemnym wspołczynnikiem nachylenia krzywych po osiągnięciu maksimum, podczas gdy krzywa teoretyczna dąży do prostej równoległej do osi X-ów. Różnice między najwyższymi maksimami przewidywanymi a uzyskanymi ilustrują dane w tablicy 10. Ze wzrostem ciśnienia zmniejsza się ogólnie zakres zgodności krzywych eksperymentalnych z teoretyczną. Występują też różnice między zakresami zgodności dla poszczególnych mieszanin substratów. W przypadku powietrza jest on największy.

Odchylenia od wzoru wyprowadzonego w r. 2.1.1 wynikają z dwóch przyczyn. Jedna z nich - to uproszczenia zawarte w wyprowadzeniu wzoru i w związku z tym przewidywane w toku analizy tego równania. Druga wiąże się zmianą własności środowiska reakcji, które od nieizotermicznej zorzy dodatniej wyładowań świetlących przechodzi w termiczną plazmę wyładowań bliskim łukowym, w których stany stacjonarne nie odbiegają zbytnio od stanów termodynamicznie równowagowych.

Rozważając zmiany stacjonarnego stężenia NO ze zmianą iloczynu (L.P) i przy zakożeniu o wzrastającej temperaturze środowiska warto przeanalizować choćby jakościowo zmiany, jakim ulega współozymnik B w miarę podwyższania temperatury. Jego wartość bowiem nie jest stała, a zgodnie z równaniami 2.12 i 2.11 wynosi;

$$B = k_2 \frac{k_1^*}{k_2} \cdot \frac{1}{k_0 T}$$
 (2.16)

Wyraża się tu podwójna zależność od temperatury; w związku z różnymi wartościami współczynników kinetycznych k₂, k" i k₂' przy różnych temperaturach oraz z racji odwrotnej proporcjonalności wyrażonej wzorem (2.16). O ile o zmianach wartości współczynników kinetycznych trudno wnioskować, o tyle, przyjmując je z dużym przybliżeniem za stałe, można oszacować, o ile zmieni się ten współczynnik w określonych granicach temperatury. Takie orientacyjne obliczenie wskazuje, że jeśli przyjmiemy za granice te 500°C i 900°C to różnica stacjonarnogo stężenia tlenku azotu wynikła ze wzrostu temperatury stanowi ok.20% w stosunku do wartości wyższej dla wartości iloczynu (I.P)=20 A.mm Hg, a ok.12% dla wartości tegoż iloczynu = 40 A.mm Hgm.

Ponicważ założone temperatury są całkowicie hipotetyczne i nie wiążą się z konkretnymi parametrami procesu, a ponadto wskutek zmiany współczymników kinetycznych charakter zależności B = f(T) jest znacznie bardziej złożony, podane wyżej wartości mają charakter orientacyjny. Rząd wielkości obniżenia stężenia stacjonarnego NO dobrze jednak zgadza się z obserwowanym w praktyce.

Nawiązując do analizy wyprowadzonego w rozdziale 2.2.1 wzoru wypada zauważyć, że przewidziane tam zależności i kierunek odchyleń spełniają się całkowicie doświadczalnie. I tak:

- A) Zgodnie z wnioskami zawartymi w punktach a) i c) w miarę zmniejszania natężenia prądu lub ciśnienia (i siłąrzeczy iloczynu obu tych wielkości) stacjonarne stężenia maleją。
- B) Wzrost stężenia stacjonarnego NO ze wzrostem iloczynu (I_oP) następuje zgodnie z asymptotycznym równaniem wykładniczym, w którym górne maksimum ograniczone jest iloczynem u omaxmax ²⁰,058 u^{3/4}_N . u₀, odpowiednio do przypuszczeń zawartych w punktach b) i d).
- C) W praktyce graniczne maksima nic są osiągalne. Przy wyższych wartościach iloczynu (I.P) występują bowiem odchylenia charakteryzujące się niższymi wartościami obserwowanych stężeń NO w porównaniu z przewidywanymi, a przy wartościach (I.P) mniejszych od 20-30 A. mm Hg pod żadnym z niższych zastosowanych ciśnień również nie osiąga się pułapu. Zjawisko charakteryzujące się tego rodzaju kierunkiem odchyleń przewidziane zostało we wniosku e).

- D) Wydaje się słuszne przypuszczenie, że w zakresach, w których zależność stacjonarnych stężeń NO od natężenia prądu osiąga maksimum charakteryzujące się niewielkim nachyleniem krzywej w jego otoczeniu, można uważać wzrost temperatury środowiska za proporcjonalny do gęstości prądu (punkt f). Sądzić można, że odcinkom krzywych, gdzie nachylenie jest znaczniejsze a współczymniki spadku ujemne - odpowiada wzrost temperatury szybszy wynikałoby to z przyjęcia zależności wprost proporcjonalnej (zgodnie z wnioskiem h).
- E) Zebrane tu uwagi dotyczą określonego zespołu parametrów i ze zmianą formy wyładowań mogą ulec pewnym modyfikacjom. Np. w reaktorze szerokim wystąpi wpływ aureoli termicznej, zmienione będą warunki rekombinacji cząstek aktywnych. Omówione tu doświadczenia przeprowadzono w warunkach, które zapewniałyby otrzymywanie w pewnym zakresie wyładowań elektrycznych świetlących mało skażonych wpływem czynników termicznych. Obok dążenia do uzyskania wysokich wydajności procesu syntezy - stanowiło to o wyborze geometrycznej postaci reaktora.

Podsumowując treść powyższych rozważań – odchylenia od krzywej teoretycznej, obserowane eksperymentalnie mogły być przewidziane na podstawie założeń przyjętych przy wyprowadzeniu zależności 2.12, co stanowi dalsze potwierdzenie poprawności tego wzoru. Orientacyjne obliczenia związane z hipotetycznymi, lecz możliwymi w danym typie wyładowań różnicami temperatury, jakkolwiek zawierają założenia poważnie upraszczające, dają wyniki bliskie obserwowanym wartościom odchyleń. Same odchylenia są tym większe i przy tym mniejszym występują iloczynie (I.P), im wyższe jest ciśnienie, co nasuwa również myśl o termicznym ich źródle. Zbadanie funkcji 2.14 dowodzi, że maksimum u uzyskuje się przy zawartości azotu ok. 43% i tlenu 57% (tab.10) co odpowiada zwiększonej aktywności tlenu w stosunku do azotu. Doświadczalnie tego wniosku nie sprawdzono.

3. Wnioski końcowe

- Wyprowadzono na drodze rozważań kinetycznych półempiryczną zależność stacjonarnych stężeń tlenków azotu od parametrów wyładowań świetlących i składu gazów przedreakcyjnych.
- 2) Przeprowadzono doświadczenia nad wyznaczeniem stacjonarnych stężeń tlenku azotu w wyładowaniach świetlących płonących w kapilarnym i intensywnie chłodzonym reaktorze w zależności od ciśnienia, natężenia prądu i składu gazu, w czego wyniku uzyskano współczymniki dla wyprowadzonej poprzednio relacji. Uwzględniając je równanie przybiema postać:

$$u_0 = 0,058 u_N^{3/4} \cdot u_0 \cdot (1 - e^{-0,072 \cdot I \cdot P})$$

- 3) Równanie to spełnia się do wartości iloczynu (I.P) = = 20-30 amperotorrów.Oznacza to, że w zakresie monotonicznego wzrostu zależności u = f(I) pozostaje ono w zgodzie z doświadczeniem dla wszystkich ciśnień. Pod ciśnieniami wyższymi i przy silniejszych prądach obserwowane wydajności procesu syntezy NO są mniejsze. odchyIenia tego rodzaju przewidywane były na podstawie dyskusji wyprowadzonego równania, a także w wyniku rozważenia zmian zachodzących w strefie wyładowań.
- 4) Uzasadniono różny w zasadzie mechanizm aktywacji "elektrycznej" i "termicznej" osiągając z jednej strony w elektrycznych wyładowaniach świetlących pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego wydajności reakcji znacznie przekraczające stężenia równowagowe, a z drugiej wykazując, że pod ciśnieniami do 100 mm Hg synteza przebiega proporcjonalnie do iloczynu $(u_N^{3/4} \cdot u_0)$, pod ciśnieniami zaś wyższymi wartość stężeń stacjonarnych zaczyna być wyrażalna prawem działania mas/tj. stężenie produktu jest proporcjonalne do pierwiastka z iloczynu $(u_N \cdot u_0)$. Niższe ciśnienia należy wobec tego uważać za zakres, w którym dominuje aktywacja elektryczna,

pod wyższymi ciśniemiami zaczynają natomiast odgrywać poważną rolę zjawiska termiczne.

- 5) W toku przeprowadzonych doświadczeń uzyskano najwyższe z opublikowanych dotychczas stacjonarnych stężeń tlenku azotu wynoszące 16,4% i osiągnięte w wyładowaniach elektrycznych świetlących, w reaktorze z przewężeniem kapilarnym w strefie zorzy dodatniej, przy użyciu mieszaniny stechiometrycznej jako gazu wyjściowego, przy natężeniu prądu 400 mA (i gęstości prądowej 5,6 A/cm²), pod ciśnieniem 90 mm Hg.
- 6) Z hipotezy leżącej u podstaw wyprowadzonego równania i wartości stałych uzyskanych doświadczalnie wynika, że współczynnik kinetyczny reakcji rozkładu tlenku azotu w wyładowaniach elektrycznych świetlących jest kilkanaście razy mniejszy od współczynnika reakcji syntezy. Ogranicza to najwyższe osiągalne w tego rodzaju wyładowaniach stężenia stacjonarne NO.
- 7) Na podstawie analizy wyników doświadczeń uzyskano praktyczną wskazówkę dotyczącą wydajności procesu. Najwyższe stężenia stacjonarne uzyskuje się przy dużych natężeniach prądu i pod ciśnieniem rzędu 100mm.Hg, najwyższe zaś wydajności materiałowe przy najniż-szych natężeniach prądu i pod ciśnieniem rzędu 500mm Hg. Najkorzystniejszą z punktu widzenia stężenia NO w gazach poreakcyjnych eksperymentalnie okazała się mieszanina stechiometryczna, na podstawie obliczeń można jednak przypuszczać, że stosując mieszaninę o składzie 43% N₂ i 57% O₂ można będzie jeszcze podnieść nieco wydajność.

LITERATURA

- [1] J.Priestley: Phil. Trans., 78, 1471, (1788).
- [2] H.Cavendish: ib. 75, 372, (1785).
- [3] L.J.Lefebure: pat.ang. XI, 45, 1045, (1859), pat.franc. 40568, (1859).
- [4] M.Berthelot: Ann. de chim. et phys. 10, 51, (1877).
- [5] E.Rasch: Elektrotechn. Z. 22, 155, (1902).
- [6] W. Crookes: Chem. News, 65, 301, (1892).
- [7] W.Nernst, Z. anorg. Chem. 45, 116, (1905).
- [8] W.Nernst: ib. 49, 213, (1906).
- [9] W.Nernst: Z.Elektrochem. 12, 527, (1906).
- [10] K.Jellinek: Z.anorg.Chem. 49. 229, (1906).
- [11] F.Haber: A.König: Z.Elektrochem. 13, 725, (1907).
- [12] F.Haber, A.Konig: ib. 14, 689, (1908).
- [13] F.Haber, E.Platou: ib. 16, 789, (1910).
- [14] W.Holwech, ib. 16, 369, (1910).
- [15] E.Briner, L.Durand: C.r. 145. 248, (1907).
- [16] H.V.Tartar, M.F.Perkins: J. Phys. Chem., 30, 595, (1926).
- [17] P.G.Colin, H.V.Tartar: J. Phys. Chem., 31, 1539, (1927).
- [18] E.Briner: J. chimie phys. 12, 526, (1914).
- [19] Z.Briner: ib. 13, 18, (1915).
- [20] E.Briner: Bull Soc.Chim.Belg., 37, 169, (1928).
- [21] W.Muthman, H.Hofer: Ber., <u>36</u>, 438, (1903).
- [22] E.Briner: J.chimie phys. 13, 475, (1915).
- [23] L.Briner, B.Susz: Helv.chim.acta, 14, 594, (1931).
- [24] E.Briner, B.Susz: ib. 18, 1468, (1935).

	F	
	[25]	H.Zeise: Phys.Zeitschr. 45, 53, (1944).
	[26]	J.N.Jeriomin, A.N.Malcew: Żurn.fiz.chim., 30, 1179, (1956).
	[27]	E.v.Beck-Visser: J.Chem.Phys., 29, 1358, (1958).
	[28]	G.M.Schwab, S.Loeb: Z.phys.Chem. 114. 23, (1025).
	[29]	L.A.M.Henry: J.Phys.Chem. <u>34</u> , 2782, (1930).
	[30]	L.A.M.Henry: Biull. Soc.Chim.Belg. 40, 295 (1931).
	[31]	L.A.M.Henry: ib. <u>40</u> , 371, (1931).
	[32]	J.W.Westhaver, H.K.Brewer: J.Phys.Chem. 34, 554, (1930).
	[33]	T.M.Lowry: J.Chem.Soc. 101. 1152, (1912).
	[34]	T.M.Lowry: Trans. Faraday Soc. 2, 189, (1913).
	[35]	J.Kowalski, I.Mościcki: pat.niem. 174564, (1902).
	[36]	J.Kowalski, I.Mościcki: par.norw. 17117, (1906).
	[37]	J.Kowalski, I.Mościcki: pat.austr. 32091, (1907).
	[38]	Ch.H.Wakker, E.Briner: Helv.chim.acta, 19, 320, (1936).
	[39]	B.Siegrist, Ch.H.Wakker, E.Briner: ib. 19, 287, (1931).
	[40]	E.Briner, B.Siegrist, H.Paillard: ib. 19, 1074, (1936).
	[41]	E.Briner, B.Siegrist, B.Susz: ib. 21, 134, (1938).
	[42]	E.Briner, J.Desbaillets, F.Richard, H.Paillard: ib. 22, 1096, (1939).
	[43]	E.Briner, H.Hoefer: ib. 25, 530, (1942).
	[44]	B.P.Susz, H.Hoefer, E.Briner: ib. 25, 889. (1942).
	[45]	E.Briner, A.Rivier: ib. 12, 881. (1929).
	[46]	E.Briner, J.Corbaz, Ch.Wakker: ib. 14, 1307, (1931).
	[47]	E.Briner, Ch.H.Wakker: ib. 15, 959, (1932).
	[48]	E.Briner, Ph.Naville: ib. 2, 348, (1919).
i	[49]	E.Briner, Ch.H.Wakker, H.Paillard: ib. 15, 970, (1936).
1	[50]	E.Briner, Ch.H.Wakker, H.Paillard, G.Corrison: ib. 19, 308, (1936).
1	[51]	J.N.Jeriomin, B.G.Ludwikowska: Trudy GIAP, Nr 1, 213, (1953).
1	[52]	S.S.Wasiliew, N.I.Kobozew, J.N.Jeriomin: Acta Physi-

cochim. USRR, 2, 201, (1936).

- [53] S.S.Wasiliew, N.I.Kobozew, J.N.Jeriomin: Zurn.fiz.chim. 7, 619, (1936).
- [54] N.I.Kobozcw, S.S.Wasiliew, J.N.Jeriomin: ib. <u>10</u>, 543, (1937).
- [55] N.I.Kobozew, S.S.Wasilicw, J.N.Jeriomin: ib. <u>11</u>, 45, (1938).
- [56] R.W.Nichols: J.Chem. Phys., 19, 250, (1951).
- [57] G.Glockler: S.G.Lind, The Electrochemistry of Gases and other Dielectrics, New York - London, 1939.
- [58] N.I.Nickrasow: Zurn.fiz.chim., 8, 736, (1936).
- [59] J.N.Jeriomin, S.S.Wasiliew, N,I.Kobozow: ib. 8, 814, 1936).
- [60] J.N.Jeriomin, S.S.Wasiliew, N.I.Kobozew: ib. 2, 48, (1937).
- [61] J.N.Jeriomin, K.S.Bogomołow, N.I.Kobozew, S.S.Wasiliew:
 ib. <u>11</u>, 33, (1938).
- [62] B.A.Konowałowa, N.I.Kobozew: ib. 12, 521, (1938).
- [63] B.A.Konowałowa, N.I.Kobozew: ib. 13, 286, (1939).
- [64] B.A.Konowałowa, N.I.Kobozew: ib. 14. 628, (1940).
- [65] J.N.Jeriomin, B.G.Ludwikowskaja: Trudy GIAP Nr 2, 98, (1953).
- [66] J.N.Jeriomin, A.N., Malcew: Zurn.fiz.chim., <u>30</u>, 1615, (1956).
- [67]A.N.Malcow, J.N.Jeriomin, J.N.Worobiewa: ib. <u>33</u>, 1681, (1959).
- [68] A.N.Malcew, J.N.Jeriomin, W.S.Martemianow: ib. <u>35</u>, 1502, (1961).
- [69] A.N.Malcow, J.N.Jeriomin, I.N.Mieszokowa: ib, <u>36</u>, 780, (1962).
- [70] I.Pollo, J.N. Jeriomin, A.N. Malcew: ib. (w druku).
- [71] W.J.Cotton: Trans. Electrochemical Soc. 91, 407, (1947).
- [72] K.N.Moczałow: Żurn.fiz.chim. 24, 508, (1950).
- [73] A.B.Sznicjerson, S.S.Wasiliew: ib. 13, 1249, (1939).
- [74] S.S.Brown: Elementarnyje processy w plazmie elektriczeskogo razriada. Moskwa 1961 tłum. z ang.).

[75] C.Zenghelis, K.Evangelides: C.r. 199. 1418, (1934).
[76] K.S.Visvanthan: J.Indian Chem.Soc., 29. 307, (1952).
[77] K.S.Visvanathan: ib. 30, 836, (1953).
[78] I.Pollo: Wiad.chem., 16, 270, (1962).



ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ ukazują się w następujących seriach:

Α. ΑυτοΜΑΤΥΚΑ

B BUDOWNICTWO

Ch. CHEMIA

E. ELEKTRYKA

En. ENERGETYKA

G. GÓRNICTWO

IS. INŻYNIERIA SANITARNA

MF. MATEMATYKA-FIZYKA

M. MECHANIKA

NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia	z.	1,	1954	r.,	s.	87,	zł	13,—
Chemia	z.	2,	1957	r.,	s.	140,	zł	29,25
Chemia	z.	3,	1959	r.,	s.	110,	zł	24,20
Chemia	z.	4,	1961	r.,	s.	30,	zł	2,80
Chemia	z.	5,	1961	r.,	s.	165,	zł	34,
Chemia	z.	6,	1961	r.,	s.	33,	zł	3,15
Chemia	z.	7,	1961	r.,	s.	62,	zł	10,
Chemia	z.	8,*	1961	r.,	s.	58,	zł	6,30
Chemia	z.	9,	1962	r.,	s.	119,	zł	9,
Chemia	z.	10,	1962	r.,	s.	58,	z}	5,80
Chemia	z.	11,	1962	r.,	s.	110,	zł	8,40
Chemia	z.	12,	1962	r.,	s.	148,	zł	11,50
Chemia	z.	13,	1963	r.,	s.	82,	zł	4,70
Chemia	z.	14,	1963	r.,	s.	73,	zł	5,—
Chemia	z.	15,	1963	r.,	s.	81,	zł	4,40
Chemia	z.	16,	1963	r.,	s.	92,	zł	5,30
Chemia	z.	17,	1963	r.,	s.	119,	zł	7,50

