

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ ЖИДКОГО КАТОДА НА ПРОЦЕССЫ ИОНИЗАЦИИ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В ВОЗДУХЕ

А.Л. Куленцан, Д.А. Шутов, В.В. Рыбкин

Антон Львович Куленцан

Кафедра информационных технологий, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 10, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: kulencan@mail.ru

Дмитрий Александрович Шутов, Владимир Владимирович Рыбкин *

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: shutov@isuct.ru, rybkin@isuct.ru *

Получены экспериментальные данные о параметрах тлеющего разряда атмосферного давления в воздухе с катодами из дистиллированной воды и воды, содержащей ионы калия, натрия и меди (II). Использовались хлориды соответствующих солей. Диапазон токов составлял 20-60 мА, а концентраций растворов -0,1-0,4 моль/л. Методом подвижного анода определены катодные падения потенциала и напряженности электрических полей в плазме. Эмиссионной спектроскопией путем моделирования неразрешенной вращательной структуры полос излучения второй положительной системы молекул азота найдены температуры газа. На основе этих данных найдены полные концентрации части, приведенные напряженности электрических полей. Обнаружено, что рост тока разряда приводит к уменьшению катодных падений потенциала, напряженностей электрических полей и приведенных напряженностей полей. В то же время температура газа практически не зависела от тока разряда и составляла 1600 ± 150 К. Путем численного решения уравнения Больцмана для электронов определены функции распределения электронов по энергиям, средние энергии и концентрации электронов и константы скоростей процессов, протекающих под действием электронного удара. Сделана оценка вклада в образование заряженных частиц в плазме процессов ионизации атомов металлов, которые появляются в газовой фазе в результате неравновесного переноса из жидкого катода. Показано, что при мольных долях атомов металлов 10^{-4} и выше ионизация полностью определяется столкновениями электронов с атомами металлов, а не с молекулами основного плазмообразующего газа. Также показано, что разряды с катодами, содержащими растворы солей, обладают меньшими величинами катодных падений потенциалов.

Ключевые слова: плазма воздуха, электролитный катод, функция распределения электронов по энергиям, кинетические характеристики электронов

IMPACT OF TRANSFER PROCESSES OF LIQUID CATHODE COMPONENTS ON PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS OF ATMOSPHERIC PRESSURE DC DISCHARGE

A.L. Kuletsan, D.A. Shutov, V.V. Rybkin

Anton L. Kuletsan

Department of Information Technologies, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheretevskiy ave., 10, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: kulencan@mail.ru

Dmitriy A. Shutov, Vladimir V. Rybkin *

Department of Electronic Devices and Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheretevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: shutov@isuct.ru, rybkin@isuct.ru *

Experimental data on glow discharge parameters of atmospheric pressure in air with cathodes from distilled water and water containing ions of potassium, sodium and copper (II) are obtained. Chlorides of the corresponding salts were used. The current range was 20-60 mA, and the solution concentrations were 0.1-0.4 mol/l. The cathode drops of the potential and the electric fields in the plasma are determined by the mobile anode method. With emission spectroscopy by modeling the unresolved rotational structure of the emission bands of the second positive system of nitrogen molecules, gas temperatures were found. On the basis of these data, the total concentrations of the particles, the reduced electric field strengths, were found. It is found that the increase in the discharge current leads to a decrease in the cathode drops of the potential, the strengths of the electric fields, and the reduced field strengths. At the same time, the temperature of the gas was practically independent on the discharge current and it was 1600 ± 150 K. By numerical solution of the Boltzmann equation for electrons, electron energy distribution functions, mean energies and electron concentrations and rate constants of the processes occurring under the action of electron impact were determined. An estimate is made of the contribution to the formation of charged particles in the plasma of ionization processes of metal atoms that appear in the gas phase as a result of non-equilibrium transfer from the liquid cathode. It is shown that for molar fractions of metal atoms of 10^{-4} and higher, ionization is completely determined by collisions of electrons with metal atoms, rather than with molecules of the main plasma-forming gas. It is also shown that discharges with cathodes containing salt solutions have smaller values of cathode potential drops.

Key words: air plasma, electrolyte cathode, electron energy function distributions, electron kinetic parameters

Для цитирования:

Куленцан А.Л., Шутов Д.А., Рыбкин В.В. Влияние процессов переноса компонентов жидкого катода на процессы ионизации в разряде постоянного тока атмосферного давления в воздухе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 52–58.

For citation:

Kuletsan A.L., Shutov D.A., Rybkin V.V. Impact of transfer processes of liquid cathode components on physical-chemical parameters of atmospheric pressure dc discharge. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 6. P. 52–58.

ВВЕДЕНИЕ

В последние 20 лет опубликовано более 200 работ [1-6], посвященных исследованиям свойств различных разрядов атмосферного давления, горящих либо над поверхностью воды, либо в ней. Этот

интерес обуславливается как попытками разобраться в физикохимии разрядов, так и новыми возможностями, которые появляются при использовании этих разрядов, для решения целого ряда практических задач. Среди таких задач можно отметить биомедицинские приложения (стерилиза-

ция, плазменные скальпели), источники возбуждения для атомно-эмиссионной спектроскопии [7], модификация поверхности полимерных материалов с целью изменения их поверхностных свойств или иммобилизации на ней других молекул (например, гетероциклических соединений [8-9]), получение нано-порошков катализаторов и полупроводниковых соединений, синтез фуллеренов [10], очистка сточных вод и газовых выбросов от органических соединений и др. Предлагается использовать разрядные системы даже для удаления пестицидов с овощной продукции и ремедиации загрязненных почв [11, 12]. Привлекательность плазменных систем заключается в том, что при их действии на воду в ней появляется широкий набор химически активных частиц, которые обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами. Окислители представлены радикалами ОН (стандартный окислительный потенциал $E^0 = 2,85$ В), атомами О ($E^0 = 2,42$ В), пероксидом водорода ($E^0 = 1,68$ В), озоном ($E^0 = 1,51$ В), HO_2 ($E^0 = 1,70$ В), а восстановители – атомами ($E^0 = -2,3$ В) и молекулами водорода и сольватированными электронами ($E^0 = -2,68$ В). Эти частицы образуются без использования каких-либо химических реагентов, а плазмообразующим газом может являться окружающий воздух.

В таких разрядах ионная бомбардировка жидкого катода приводит к неравновесному переносу компонентов раствора в плазму [13]. Это отражается, в частности, наличием в спектрах излучения разряда линий и полос, отвечающих компонентам жидкого катода [14, 15]. Перенос молекул растворителя и растворенных веществ в газовую фазу изменяет состав плазмы и, как следствие, скорости и набор протекающих в ней процессов, а также изменяет физические характеристики плазмы, включая функцию распределения электронов по энергиям.

При анализе механизмов плазмохимических процессов в таких системах необходимо учитывать появление в газовой фазе компонентов жидкого катода. Влияние паров воды на электрофизические параметры плазмы воздуха рассматривалось в работе [16], а в работе [17] эта же проблема анализировалась для плазмы кислорода. Однако, количество работ, в которых принимались бы во внимание и другие компоненты раствора, крайне ограничено. Так, нам известна лишь одна работа, в которой анализировалось влияние неравновесного переноса Na из водных растворов сульфанола [18]. Выяснению этого вопроса для катодов, содержащих соли Na, K и Ca, и посвящена данная работа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема установки представлена на рис. 1. Разряд постоянного тока возбуждали в воздухе при атмосферном давлении между стержневым анодом и катодом, в качестве которого использовали дистиллированную воду, растворы хлоридов K, Na, Cu. Ток разряда составлял от 2 до 60 мА. Межэлектродное расстояние могло изменяться в интервале 0,1-5 мм. Характерные размеры: длину зоны разряда, диаметры катодной области и положительного столба определяли по фотографиям, сделанным цифровой фотокамерой. С использованием полученных данных рассчитывали плотности тока в катодной области и в положительном столбе разряда. Напряженность поля в плазме (E) и катодное падение потенциала находили на основе измерений напряжения горения разряда при различных межэлектродных расстояниях, а температура газа находилась моделированием распределения интенсивности излучения в неразрешенной вращательной структуре полосы 0-2 молекулы N_2 ($\text{C}^3\text{P}_u \rightarrow \text{V}^3\text{P}_g$), так как это делалось в работе [19].

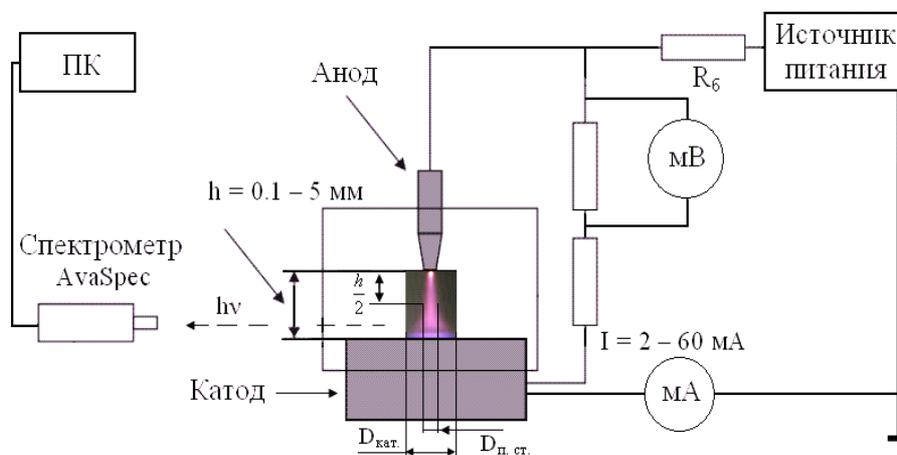


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования разряда атмосферного давления с электролитным катодом
Fig. 1. The scheme of experimental setup for study of atmospheric pressure discharge with electrolyte cathode

Функцию распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) рассчитывали путем численного решения уравнения Больцмана, полученного в двухчленном приближении разложения по сферическим гармоникам. При расчетах использовали экспериментальные значения приведенной напряженности электрического поля (E/N). Суммарную концентрацию частиц (N) находили по уравнению состояния идеального газа. При решении уравнения Больцмана учитывали столкновения электронов с молекулами $N_2(X)$, $O_2(X)$, $O_2(a^1\Delta_g)$ и $H_2O(X)$. Мольные доли молекул воды задавали в качестве параметра и меняли в пределах от 0 до 0,2. Методика решения уравнения Больцмана и использованный набор процессов с участием электронов и их сечения приведены нами в [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены зависимости катодного падения потенциала от тока разряда. Полученные результаты показали, что катодное падение потенциала зависит от состава электролитного катода. Максимальные значения (740 ± 30 В) характерны для разряда с катодом – вода, меньшие значения (560 ± 10 В) для растворов солей щелочных металлов К, Na, Cu. Полученные значения существенно выше величин, которые наблюдаются для разрядов низкого давления с металлическими катодами (типично ~ 300 В [6]). Следовательно, коэффициент электрон-ионной эмиссии для электролитных катодов существенно ниже, чем для металлических. Интересной особенностью является также то, что в отличие от нормальных разрядов с металлическими катодами, где катодное падение не зависит от тока разряда, в данном случае катодное падение уменьшается с ростом тока разряда. Последнее не удивительно, т.к. действие разряда сопровождается химическими превращениями в растворе, в частности изменяется его pH и наблюдается образование пероксида водорода [21-22]. Поэтому при каждом токе разряда мы фактически имеем дело с катодом из другого материала.

С увеличением тока разряда напряженность поля снижается. Это справедливо для всех исследованных катодов. В разряде с катодом из воды напряженность поля выше, чем с катодом из растворов солей (рис. 3). Температура газа в пределах погрешности измерений не зависела от тока разряда и состава катода и была равна (1600 ± 150 К). Рассчитанные на основе этих данных значения приведенной напряженности электрического поля (E/N) показаны на рис. 4. Величины E/N определяются балансом образования и гибели заряженных

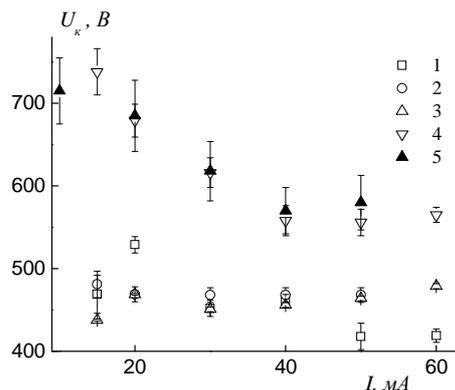


Рис. 2. Катодное падение потенциала при разных токах. Растворы: KCl (1), NaCl (2), CuCl₂ (3) с концентрацией 0,2 моль/л.; вода (4), вода (5) данные [23]

Fig. 2. The cathode voltage drop at different discharge currents. Solutions: KCl (1), NaCl (2), CuCl₂ (3) of 0.2 mol/l concentration; water (4), water (5) from study [23]

частиц. Появление в газовой фазе компонентов, имеющих потенциалы ионизации (Na – 5,14 эВ, К – 4,34 эВ, Cu 7,73 эВ) меньше, чем для исходных газов (N_2 – 15,6 эВ, O_2 – 12,1 эВ), должно приводить к облегчению горения разряда и снижению E/N . Для токов разряда, больших 20 мА, такая тенденция наблюдается. Практически одинаковые значения E/N для токов, меньших 20 мА, связаны с тем, что появление атомов металлов в газовой фазе в зависимости от тока имеет пороговый характер, и пороговые значения составляют ~ 20 мА [19]. Анализ влияния атомов Cu и K на вид ФРЭЭ показал следующее (для атомов Cu использовались сечения работы [24], а для атомов К – [25]). Наличие атомов металлов, по крайней мере до их мольной доли $\sim 10^{-4}$, практически не влияет на вид ФРЭЭ. Это связано с тем, что сечения возбуждения электронных состояний этих атомов не имеют каких-либо аномалий и порядок их величины ($\sim 10^{-16}$ см²) такой же, как и у электронных состояний молекул N_2 и O_2 с близкими пороговыми энергиями. Для молекул O_2 это возбуждение колебательных уровней и состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$. Для молекул N_2 – возбуждение колебательных уровней. Поскольку вклад данного соударения в потери энергии электронами определяется произведением сечения процесса на мольную долю компонента, это приводит к слабому влиянию указанных атомов на вид ФРЭЭ. Но ввиду низких по сравнению с основными плазмообразующими газами потенциалами ионизации атомы металлов существенно влияют на скорость ионизации. Поскольку полная концентрация частиц не зависит от тока (сохраняется температура), то частоту ионизации К-того компонента можно рассчитать как $Z_i^K = K_i^K \cdot Y^k \cdot N$, где K_i^K – константа скорости

сти ионизации, а Y^K – мольная доля компонента. Результаты приведены на рис. 5. Расчеты показали, что в “чистом” воздухе основным ионизуемым компонентом являются молекулы O_2 , а скорость ионизации молекул N_2 на два-три порядка меньше ввиду того, что при примерно одинаковой величине сечения потенциал ионизации молекул N_2 (15,6 эВ) существенно больше, чем для O_2 . Константа скорости ионизации H_2O меньше, чем O_2 , в два-три раза из-за большей пороговой энергии (12,6 эВ) и меньшей величины сечения [26].

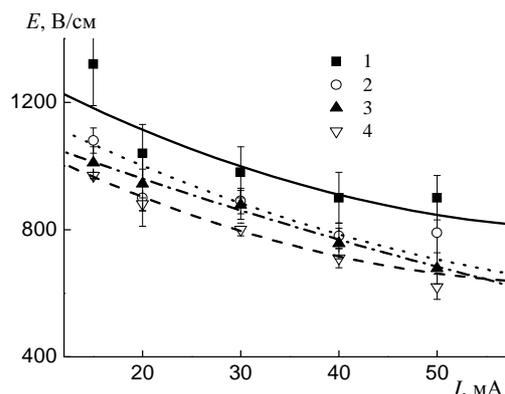


Рис. 3. Зависимость напряженности электрического поля от тока разряда: (1) – катод – вода, растворы (2) – KCl, (3) – NaCl, (4) – $CuCl_2$ 0,1 моль/л

Fig. 3. The electric field strength vs discharge current. Cathodes: (1)-water, (2-4)-solutions of 0.1 mol/l concentration of KCl, NaCl, $CuCl_2$, respectively

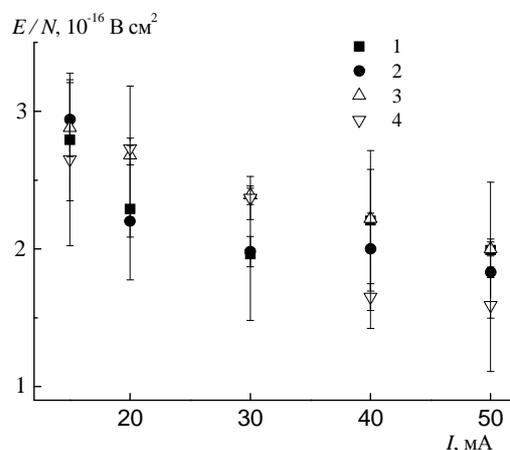


Рис. 4. Зависимость приведенной напряженности электрического поля от тока разряда, (1) – катод – вода, растворы (2) – KCl, (3) – NaCl, (4) – $CuCl_2$ 0,1 моль/л

Fig. 4. The reduced electric strength vs discharge current. (1-4) cathodes are water, KCl, NaCl, $CuCl_2$ of 0.1 mol/l concentrations, respectively

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bruggeman P., Leys C.** Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. N 5. P. 053001. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/053001.

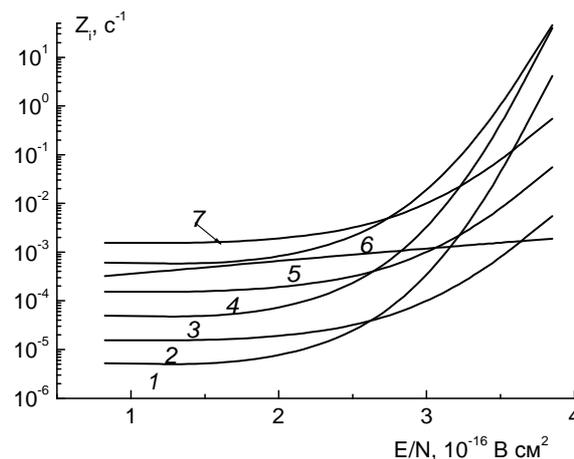


Рис. 5. Частоты ионизации как функции E/N . (1,3,6) – $K + e \rightarrow K^+ + 2e$ при содержании калия 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} соответственно. (2,4,7) – $Cu + e \rightarrow Cu^+ + 2e$ при содержании меди 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , соответственно. (5) – $O_2 + e \rightarrow O_2^+ + 2e$

Fig. 5. Ionization frequencies vs E/N . (1,3,6) – $K + e \rightarrow K^+ + 2e$ at potassium contents of 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , respectively. (2,4,7) – $Cu + e \rightarrow Cu^+ + 2e$ at copper contents of 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} , respectively. (5) – $O_2 + e \rightarrow O_2^+ + 2e$

Но уже при мольной доле металлов 10^{-4} - 10^{-5} ионизация практически полностью определяется столкновениями электронов с атомами этих металлов. При одинаковой концентрации атомов металла в газе наиболее сильного уменьшения E/N можно было бы ожидать для растворов солей калия (максимальная константа скорости ионизации). Но максимальное уменьшение наблюдается для растворов солей меди. По-видимому, такое поведение связано с разными вероятностями выхода атомов из раствора, и вероятности можно расположить в ряд $Cu > K > Na$.

ВЫВОДЫ

Таким образом, добавки солей в водную среду, которые часто используют для повышения проводимости раствора, влияют на свойства разряда двумя путями. Во-первых, уменьшается величина катодного падения потенциала. Это должно приводить к снижению энергии ионов, бомбардирующих поверхность раствора и, как следствие, к изменению скоростей процессов в поверхностном слое раствора. Во-вторых, из-за изменения механизма ионизации происходит и уменьшение скоростей образования активных частиц и в самой зоне плазмы.

Работа частично поддержана Государственным заданием (проектная часть), проект №3.1371.2017/4.6.

REFERENCES

1. **Bruggeman P., Leys C.** Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. N 5. P. 053001. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/053001.

2. **Tatarova E., Bundaleska N., Sarrette L.Ph., Ferreira C.M.** Plasmas for environmental issues: from hydrogen production to 2D materials assembly. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2014. V. 23. N 6. P. 063002. DOI: 10.1088/0963-0252/23/6/063002.
3. **Jiang B., Zheng J., Qiu S., Wu M., Zhang Q., Yan Z., Xue Q.** Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chem. Ing. J.* 2014. V. 236. P. 348. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.090.
4. **Joshi R.P., Mededovic Thagard S.M.** Streamer-Like Electrical Discharges in Water: Part II. Environmental Applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2013. V. 33. N 1. P. 17. DOI: 10.1007/s11090-012-9425-5.
5. **Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В.** Разложение органических соединений в водных растворах под действием электрических разрядов атмосферного давления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 3.
6. **Fridman A.** Plasma Chemistry. Cambridge University Press. 2008. 978 p.
7. **Mezei P., Cserfalvi T., Kim H.J., Mohammad A., Mottaleb M.A.** The influence of chlorine on the intensity of metal atomic lines emitted by an electrolyte cathode atmospheric glow discharge. *Analyst.* 2001. V. 126. N 5. P. 712. DOI: 10.1039/B010057I.
8. **Choi H.S., Rybkin V.V., Titov V.A., Shikova T.G., Ageeva T.A.** Comparative action of a low pressure oxygen plasma and an atmospheric pressure glow discharge on the surface modification of polypropylene. *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 200. N 14-15. P. 4479. DOI: 10.1016/j.surfcoat.
9. **Titov V.A., Rybkin V.V., Shikova T.G., Ageeva T.A., Golubchikov O.A., Choi H.S.** Study on the application possibilities of an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode for the modification of polymer materials. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 199. N 2-3. P. 231. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.037.
10. **Lin L., Wang Q.** Microplasma: A New Generation of Technology for Functional Nanomaterial Synthesis. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. N 6. P. 925. DOI: 10.1007/s11090-015-9640-y.
11. **Misra N.N.** The contribution of non-thermal and advanced oxidation technologies towards dissipation of pesticide residues. *Trends Food Sci. Technol.* 2015. V. 45. N 2. P. 229. DOI: 10.1016/j.tifs.2015.06.005.
12. **Mu R., Liu Y., Li R., Xue G., Ognier S.** Remediation of pyrene-contaminated soil by active species generated from flat-plate dielectric barrier discharge. *Chem. Ing. J.* 2016. V. 296. P. 356. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.106.
13. **Maksimov A.I., Titov V.A., Khlyustova A.V.** Electrolyte-as-Cathode Glow Discharge Emission and the Processes of Solution-to-Plasma Transport of Neutral and Charged Species. *High Energy Chemistry.* 2004. V. 38. N 3. P. 196. DOI: 10.1023/B:HIEC.0000027659.13545.fb.
14. **Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.N., Choi H.S.** Experimental and theoretical studies on the characteristics of atmospheric pressure glow discharge with liquid cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2006. V. 26. N 6. P. 543. DOI: 10.1007/s11090-006-9014-6.
15. **Bruggeman P., Schram D., Gonzalez M.A., Rego R., Kong M.G., Leys C.** Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2009. V. 18. N 2. P. 025017. DOI: 10.1088/0963-0252/18/2/025017.
16. **Коновалов А.С., Рыбкин В.В., Смирнов С.А.** Характеристики электронов в неравновесной плазме воздуха. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 11. С. 44.
2. **Tatarova E., Bundaleska N., Sarrette L.Ph., Ferreira C.M.** Plasmas for environmental issues: from hydrogen production to 2D materials assembly. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2014. V. 23 N 6. P. 063002. DOI: 10.1088/0963-0252/23/6/063002.
3. **Jiang B., Zheng J., Qiu S., Wu M., Zhang Q., Yan Z., Xue Q.** Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chem. Ing. J.* 2014. V. 236. P. 348. DOI: org/10.1016/j.cej.2013.09.090.
4. **Joshi R.P., Mededovic Thagard S.M.** Streamer-Like Electrical Discharges in Water: Part II. Environmental Applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2013. V. 33. N 1. P. 17. DOI: 10.1007/s11090-012-9425-5.
5. **Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V.** Decomposition of organic compounds under action of atmospheric pressure electric discharges. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 6. P. 3 (in Russian).
6. **Fridman A.** Plasma Chemistry. Cambridge University Press. 2008. 978 p.
7. **Mezei P., Cserfalvi T., Kim H.J., Mohammad A., Mottaleb M.A.** The influence of chlorine on the intensity of metal atomic lines emitted by an electrolyte cathode atmospheric glow discharge. *Analyst.* 2001. V. 126. N 5. P. 712. DOI: 10.1039/B010057I.
8. **Choi H.S., Rybkin V.V., Titov V.A., Shikova T.G., Ageeva T.A.** Comparative action of a low pressure oxygen plasma and an atmospheric pressure glow discharge on the surface modification of polypropylene. *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 200. N 14-15. P. 4479. DOI: 10.1016/j.surfcoat.
9. **Titov V.A., Rybkin V.V., Shikova T.G., Ageeva T.A., Golubchikov O.A., Choi H.S.** Study on the application possibilities of an atmospheric pressure glow discharge with liquid electrolyte cathode for the modification of polymer materials. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 199. N 2-3. P. 231. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.037.
10. **Lin L., Wang Q.** Microplasma: A New Generation of Technology for Functional Nanomaterial Synthesis. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. N 6. P. 925. DOI: 10.1007/s11090-015-9640-y.
11. **Misra N.N.** The contribution of non-thermal and advanced oxidation technologies towards dissipation of pesticide residues. *Trends Food Sci. Technol.* 2015. V. 45. N 2. P. 229. DOI: 10.1016/j.tifs.2015.06.005.
12. **Mu R., Liu Y., Li R., Xue G., Ognier S.** Remediation of pyrene-contaminated soil by active species generated from flat-plate dielectric barrier discharge. *Chem. Ing. J.* 2016. V. 296. P. 356. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.106.
13. **Maksimov A.I., Titov V.A., Khlyustova A.V.** Electrolyte-as-Cathode Glow Discharge Emission and the Processes of Solution-to-Plasma Transport of Neutral and Charged Species. *High Energy Chemistry.* 2004. V. 38. N 3. P. 196. DOI: 10.1023/B:HIEC.0000027659.13545.fb.
14. **Titov V.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A., Kulentsan A.N., Choi H.S.** Experimental and theoretical studies on the characteristics of atmospheric pressure glow discharge with liquid cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2006. V. 26. N 6. P. 543. DOI: 10.1007/s11090-006-9014-6.
15. **Bruggeman P., Schram D., Gonzalez M.A., Rego R., Kong M.G., Leys C.** Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2009. V. 18. N 2. P. 025017. DOI: 10.1088/0963-0252/18/2/025017.
16. **Kononov A.S., Rybkin V.V., Smirnov S.A.** Parameters of electron in non-equilibrium air plasma. Характеристики электронов в неравновесной плазме воздуха. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 11. P. 44 (in Russian).

17. **Bobkova E.S., Rybkin V.V.** Estimation of electron parameters in the dielectric barrier discharge with a liquid electrode at atmospheric pressure. *High Temperature*. 2013. V. 51. N 6. P. 747. DOI: 10.1134/S0018151X13060059.
18. **Shutov D.A., Smirnov S.A., Kononov A.S., Ivanov A.N.** Modeling of the Chemical Composition of DC Atmospheric Pressure Air Discharge Plasma in Contact with Aqueous Solutions of Sodium Dodecylbenzenesulfonate. *High Temperature*. 2016. V. 54. N 4. P. 483. DOI: 10.1134/S0018151X16040210.
19. **Titov V.A., Rybkin V.V., Maximov A.I., Choi H.-S.** Characteristics of Atmospheric Pressure Air Glow Discharge with Aqueous Electrolyte Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2005. V. 25. N 5. P. 503. DOI: 10.1007/s11090-005-4996-z.
20. **Smirnov S., Shutov D., Bobkova E., Rybkin V.** Physical Parameters and Chemical Composition of a Nitrogen DC Discharge with Water Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. N 4. P. 639. DOI: 10.1007/s11090-015-9626-9.
21. **Bobkova E.S., Shikova T.G., Grinevich V.I., Rybkin V.V.** Mechanism of hydrogen peroxide formation in electrolytic-cathode atmospheric-pressure direct-current discharge. *High Energy Chemistry*. 2012. V. 46. N 1. P. 56. DOI: 10.1134/S0018143912010079.
22. **Bobkova E.S., Krasnov D.S., Sungurova A.V., Rybkin V.V., Choi H.-S.** Phenol decomposition in water cathode of DC atmospheric pressure discharge in air. *Korean J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. N 5. P. 1620. DOI: 10.1007/s11814-015-0292-7.
23. **Janca J., Kuzmin S., Maximov A., Titova J.** Investigation of the chemical action and “point” arcs between the metallic electrode and aqueous solution. *Plasma Chem. Plasma Process.* 1999. V. 19. N 1. P. 53. DOI: 10.1023/A:1021803932496.
24. **Petrash G.G., Rybkin V.V.** Effect of HBr additives on the breakdown characteristics of a Ne-H₂-Cu laser mixture. *Laser Physics*. 2005. V. 15. N 8. P.1142.
25. **Rez P.** Accurate Cross Sections for Microanalysis. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2002. V. 107. N 6. P. 487–495.
26. **Рыбкин В.В., Титов В.А., Холодков И.В.** Кинетические характеристики и сечения взаимодействия электронов с молекулами воды. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. Вып. 3. С.3.
17. **Bobkova E.S., Rybkin V.V.** Estimation of electron parameters in the dielectric barrier discharge with a liquid electrode at atmospheric pressure. *High Temperature*. 2013. V. 51. N 6. P. 747. DOI: 10.1134/S0018151X13060059.
18. **Shutov D.A., Smirnov S.A., Kononov A.S., Ivanov A.N.** Modeling of the Chemical Composition of DC Atmospheric Pressure Air Discharge Plasma in Contact with Aqueous Solutions of Sodium Dodecylbenzenesulfonate. *High Temperature*. 2016. V. 54. N 4. P. 483. DOI: 10.1134/S0018151X16040210.
19. **Titov V.A., Rybkin V.V., Maximov A.I., Choi H.-S.** Characteristics of Atmospheric Pressure Air Glow Discharge with Aqueous Electrolyte Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2005. V. 25. N 5. P. 503. DOI: 10.1007/s11090-005-4996-z.
20. **Smirnov S., Shutov D., Bobkova E., Rybkin V.** Physical Parameters and Chemical Composition of a Nitrogen DC Discharge with Water Cathode. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. N 4. P. 639. DOI: 10.1007/s11090-015-9626-9.
21. **Bobkova E.S., Shikova T.G., Grinevich V.I., Rybkin V.V.** Mechanism of hydrogen peroxide formation in electrolytic-cathode atmospheric-pressure direct-current discharge. *High Energy Chemistry*. 2012. V. 46. N 1. P. 56. DOI: 10.1134/S0018143912010079.
22. **Bobkova E.S., Krasnov D.S., Sungurova A.V., Rybkin V.V., Choi H.-S.** Phenol decomposition in water cathode of DC atmospheric pressure discharge in air. *Korean J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. N 5. P. 1620. DOI: 10.1007/s11814-015-0292-7.
23. **Janca J., Kuzmin S., Maximov A., Titova J.** Investigation of the chemical action and “point” arcs between the metallic electrode and aqueous solution. *Plasma Chem. Plasma Process.* 1999. V. 19. N 1. P. 53. DOI: 10.1023/A:1021803932496.
24. **Petrash G.G., Rybkin V.V.** Effect of HBr additives on the breakdown characteristics of a Ne-H₂-Cu laser mixture. *Laser Physics*. 2005. V. 15. N 8. P.1142.
25. **Rez P.** Accurate Cross Sections for Microanalysis. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2002. V.107. N 6. P. 487–495.
26. **Rybkin V.V., Titov V.A., Kholodkov I.V.** Kinetic parameters and cross-sections of electron interaction with water molecules. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 3. P. 3 (in Russian).

Поступила в редакцию 26.01.2017
 Принята к опубликованию 25.05.2017

Received 26.01.2017
 Accepted 25.05.2017