

УДК 66—9:537.5

Импульсная плазмохимия CO_x , NO_x , SO_x

Г. П. Березина, И. Н. Онищенко, В. С. Ус
ННЦ Харьковский физико-технический институт, Харьков, Украина

Рассмотрен импульсный искровой разряд при атмосферном давлении как эффективное средство для плазмохимии CO_x , NO_x и SO_x . Для обработки значительного объема газа использовался многоискровой электрический разряд, "танцующий" между набором острий и плоскостью. Были выполнены теоретические и экспериментальные исследования по диссоциации упомянутых газов. В частности, в соответствии с теоретическими оценками была достигнута диссоциация CO_x , превышающая 30 %.

Мы определяем термин "импульсная плазмохимия" как некоторые химические процессы в неравновесной плазме, происходящие в импульсном электрическом разряде при атмосферном давлении. Выбор импульсного режима работы вызван тем фактом, что для обработки большого количества газа в условиях высокого давления при достаточно простой технологии единственно возможным средством для диссоциации газов является импульсный разряд при атмосферном давлении [1]. В течение короткого временного интервала в разряде создается оптимальная функция распределения плазменных электронов, подходящая для возбуждения энергетических уровней, соответствующих выбранным химическим реакциям. Необходимая длительность импульса может быть обеспечена правильным выбором внешней электрической цепи [1] или самостоятельно получается в результате самосогласованных процессов в разряде как при постоянном приложенном напряжении, так и в RC-релаксационной схеме. Для увеличения выхода реакций были предприняты следующие меры. Во-первых, частота повторения импульсов выбиралась, исходя из требования, чтобы скважность обеспечивала значительную диссоциацию молекул электронами, произведенными во время импульса. Во-вторых, для увеличения объема обрабатываемого газа использовался импульсный разряд, поочередно прыгающий ("танцующий") по всем остриям во всем пространстве между электродами, представляющими собой набор острий и плоскость. Кроме того, рабочий объем мог быть увеличен с использованием прокачки газа.

Теоретические исследования диссоциации газа в импульсном газовом разряде

Плазмохимический реактор (ПХР) представляет собой камеру, наполненную рабочим газом, где разряд поджигается между электродами, к которым приложена определенная разность потенциалов. Тип разряда и характер плазмохимических реакций зависят от геометрии электродов, величины и типа напряжения (постоянное, импульсное, одно- или двухполярное) и от состава газовой смеси. ПХР может работать при атмосферном давлении в проточном режиме для того, чтобы непрерывно заменять смесь газов в процессе ее химического преобразования.

С учетом всех этих факторов в теоретической модели была использована следующая схема:

локально, в соответствии с величиной E/N (E — напряженность электрического поля, N — плотность частиц нейтрального газа) и химическими реакциями, происходящими в системе с участием электронов, рассчитывается функция распределения электронов по энергиям $f_e(\epsilon)$;

основываясь на анализе процессов ионизации, прилипания и рекомбинации, устанавливаются характер проводимости и тип основных носителей тока в разряде, их концентрация в зависимости от вкладываемой в разряд мощности;

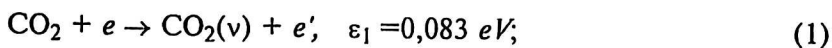
на основании полученных концентраций носителей тока и функции распределения электронов, а также используя известные из литературы поперечные сечения процессов, выбираются основные каналы энерговклада, по которым идут плазмохимические реакции. После этого проводится кинетическое рассмотрение всех возможных плазмохимических реакций. Аналогично определяются максимальные величины концентраций продуктов реакций, время достижения этих значений и время закалки продуктов. Временная динамика основных плазмохимических реакций исследуется численно на компьютере.

Проточный режим анализируется с использованием уравнения непрерывности с учетом процессов переноса, а для случая разреженного газа — диффузии.

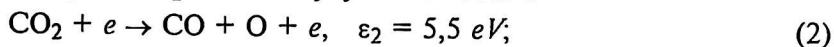
Функция распределения

Чтобы получить функцию распределения, которая устанавливается при данной величине E/N , ограничимся кинетикой следующих реакций:

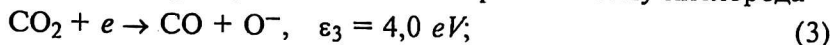
возбуждение колебательных уровней CO_2 молекул благодаря электронному удару



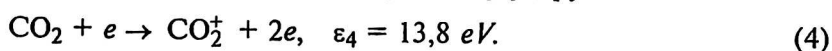
диссоциация молекулы CO_2 на молекулу CO и атом O



диссоциация молекулы CO_2 с прилипанием электрона к атому кислорода



ионизация молекулы CO_2 благодаря электронному удару



Для каждой реакции приведена энергия, затрачиваемая на один акт. Функция распределения $f_e(\epsilon)$ определяется из стационарного однородного уравнения Больцмана в двухчленном приближении, которое описывает распределение электронов по энергиям для заданного E/N , с учетом упругих столкновений, колебательной, вращательной и поступательной кинетики и кинетики выше упомянутых процессов (1)–(4).

Для $E/N = 50 \text{ Td}$, что соответствует условиям наших экспериментов ($E = 12,5 \text{ кВ/см}$ при давлении CO_2 1 атм), функция распределения является двухступенчатой (немаксвелловской) со средней энергией электронов 2 эВ. Для этой энергии электронов поперечное сечение колебательного возбуждения является значительным, в то время как эта энергия является намного ниже, чем энергия диссоциации CO_2 , диссипативного присоединения и ионизации. Каскадная накачка в колебательный уровень приводит к достижению уровня диссоциации.

Для оценки был введен коэффициент $k = \epsilon_2/\epsilon_1 = 5,5/0,083 = 66$. При подсчетах он уменьшает эффективное поперечное сечение для колебательного уровня возбуждения.

Полученная функция распределения $f_e(\varepsilon)$ дает возможность получить коэффициенты реакций (1)—(4) как величину $\langle \sigma_i v \rangle$, усредненную по функции распределения

$$k_i = \langle \sigma_i v \rangle = \int \sigma_i \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Важной величиной для определения плотности электронов в разряде является направленная (дрейфовая) скорость электронов

$$\langle v_x \rangle = \int v_x \sqrt{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Концентрация электронов в разряде

В зависимости от геометрии разряда (“игла—плоскость”, “плоскость—плоскость”, межэлектродное пространство, поперечные размеры), материала электродов и особенно от типа разряда (корона, тлеющий, искровой, дуговой) токоперенос осуществляется ионами или электронами. В случае электронного переноса тока локальная электронная плотность может быть вычислена из плотности тока

$$j = en_e v_x.$$

В случае переноса тока ионами проблема усложняется, потому что необходимо определить, во-первых, отношение плотностей электронов, отрицательных и положительных ионов, и, во-вторых, подвижность ионов.

Второй проблемой при определении плотности электронов являются двумерность и неоднородность задачи в случае геометрии “игла—плоскость”. В такой геометрии наибольшая величина E/N достигается в окрестности иглы, где процессы ионизации преобладают над обратными процессами, такими как рекомбинация, прилипание и диффузия. При отрицательном потенциале иглы такая ситуация характерна для сферы с центром вблизи иглы, на поверхности которой процессы рождения и гибели электронов сравниваются. Вне этой сферы перенос тока осуществляется только отрицательными ионами и электронами, тогда как внутри сферы — положительными ионами и электронами. Ток в направлении иглы образуется только положительными ионами. На граничной сфере, радиус которой определяется величиной $E^*(r)/N$, соответствующей равновесию между рекомбинацией или прилипанием и ионизацией, токоперенос определяется только электронами. Для того же значения редуцированного поля E^*/N определяем дрейфовую скорость электронов v_x^* , которая позволяет найти плотность электронов.

$$n_e^* = \frac{j}{ev_x^*} = \frac{Q}{eE^*v_x^*}, \quad (5)$$

где Q — удельная мощность, поступающая в разряд.

Для определения коэффициентов химической реакции при диссоциации молекулы CO_2 необходимо найти среднее значение электронной плотности \bar{n}_e . Эта задача намного сложнее и здесь не решается. Ниже для оценки \bar{n}_e мы будем использовать n_e^* из уравнения (5). При положительной полярности на острие токоперенос обеспечивается электронами (в случае электроотрицательных газов также и отрицательными ионами), которые возникают вследствие ионизации газа в области больших значений E/N вблизи иглы. Из-за низкой подвижности, по сравнению с электронами положительные ионы

накапливаются в области иглы. Положительный пространственный заряд заметно изменяет распределение потенциала между электродами и существенно влияет на величину ионного тока к отрицательному электроду (плоскости). Однако и в этом случае концентрация электронов, которые играют определяющую роль в наработке CO (особенно на начальной стадии, когда концентрация компонент, участвующих в реакциях, еще незначительна), определяется из уравнения (5).

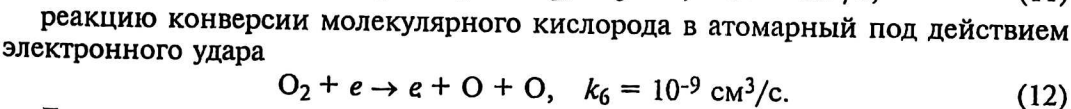
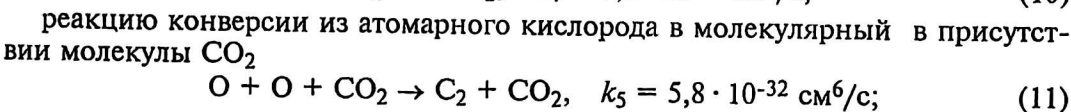
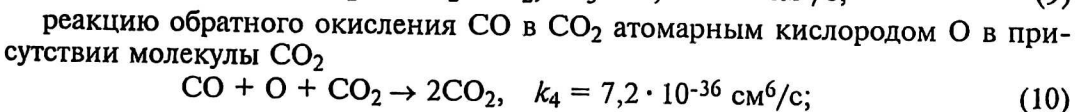
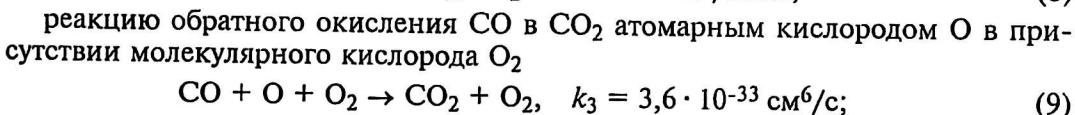
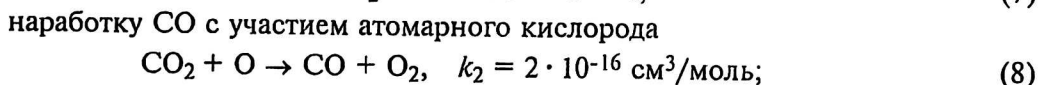
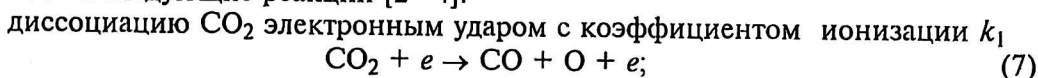
Кинетические уравнения плазмохимических реакций

В предыдущих разделах были определены: средняя энергия электронов, дрейфовая скорость электронов и для заданной удельной входной мощности Q — плотность электронов. Это позволяет вычислить коэффициент диссоциации CO_2 , зависящий от удельной мощности Q , в виде

$$k_1(Q) = \sum_i n_e^i \langle \sigma_i v \rangle, \tag{6}$$

где усреднение производится по полученной функции распределения для всех процессов с поперечным сечением σ_i , основные из которых для экспериментальных условий учитывают возбуждение колебательных уровней, приводящих к диссоциации CO_2 , и прямую диссоциацию CO_2 , обусловленную электронным ударом.

Схема химических реакций в ПХР для наработки CO из CO_2 в разряде включает следующие реакции [2—4]:



Для одномерного случая из уравнений непрерывности с соответствующими кинетическими членами получаем цепочку связанных кинетических уравнений, которые описывают реакции (7)—(12):

$$\frac{dn_{CO}}{dt} = k_1(Q)N_{CO_2} + k_2n_0N_{CO_2} - k_3n_{CO}n_0n_{O_2} - k_4n_{CO}n_0N_{CO_2}; \tag{13}$$

$$\frac{dn_O}{dt} = k_1(Q)N_{CO_2} - k_2n_0N_{CO_2} - k_3n_{CO}n_0n_{O_2} - k_4n_0n_{CO}N_{CO_2} - k_5n_0^2N_{CO_2}; \tag{14}$$

$$\frac{dN_{\text{CO}_2}}{dt} = -\frac{dn_{\text{CO}}}{dt}; \quad (15)$$

$$\frac{dN_{\text{O}_2}}{dt} = k_2 n_{\text{O}} N_{\text{CO}_2} + k_5 n_{\text{O}}^2 N_{\text{CO}_2} - k_6 n_{\text{O}_2} n_e, \quad (16)$$

где n_i — плотность частиц i компоненты.

Цепочка уравнений (12)—(15) была решена численно. Для аналитического анализа ограничимся приближением существенного превышения компонент с k_1 , k_2 и k_5 , справедливым при малых временных интервалах, а также при произвольных временных интервалах, но с малым выходом продукта, т. е. при n_{CO} , $n_{\text{O}} \ll N_{\text{CO}_2}$. Заметим также, что наработка CO через возбуждение электронами превышает диссоциативную в реакции (8) с участием атомарного кислорода вплоть до концентрации n_{O} , удовлетворяющей условию

$$n_{\text{O}} < \bar{n}_e \frac{\langle \sigma_i v \rangle}{k_2}. \quad (17)$$

В этом приближении, а также принимая во внимание, что $n_{\text{O}} \ll n_{\text{CO}}$, $n_{\text{O}_2} \approx 1/2 n_{\text{CO}}$, уравнения (13)—(14) приводятся к форме

$$\frac{dn_{\text{CO}}}{dt} = k_1(Q) N_{\text{CO}_2} - \frac{1}{2} k_3 n_{\text{CO}}^2 n_{\text{O}},$$

$$\frac{dn_{\text{O}}}{dt} = k_1(Q) N_{\text{CO}_2} - k_5 n_{\text{O}}^2 N_{\text{CO}_2}.$$

Для случая установившегося состояния ($\frac{dn_i}{dt} = 0$) мы находим оценку максимальной величины наработки O и CO

$$n_{\text{O}}^{\text{max}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}},$$

$$n_{\text{CO}}^{\text{max}} = \sqrt{\frac{2\sqrt{k_1 k_5} N_{\text{CO}_2}}{k_3}}. \quad (18)$$

Важным обстоятельством, вытекающим из (18), является увеличение наработки CO с возрастанием поступающей в разряд мощности. Естественно, в этом случае должны сохраняться условия как для колебательных уровней возбуждения, так и для диссоциации, т. е. условия поддержания величины E/N , которая определяет функцию распределения электронов по энергиям. Время достижения величины насыщения определяется как отношение максимальной концентрации к скорости ее нарастания

$$\tau_i = \frac{n_i^{\text{max}}}{k_i N_{\text{CO}_2}}. \quad (19)$$

Для наработки O и CO уравнение (19) дает соотношения:

$$\tau_{\text{O}} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_5}} \frac{1}{N_{\text{CO}_2}},$$

$$\tau_{\text{CO}} = \sqrt{\frac{2\sqrt{k_1 k_5}}{k_1^2 k_3 N_{\text{CO}_2}}}. \quad (20)$$

Низкая концентрация атомарного кислорода (относительно концентрации СО) и быстрое достижение величины стационарного состояния объясняются значительной величиной k_5 реакции (11). При этом сохраняется баланс компонентов в соответствии с (7). Таким образом, с точностью до $n_O/n_{CO} \approx 1\%$ содержание производимого молекулярного кислорода O_2 в разряде при наработке СО из окиси углерода CO_2 составляет половину от СО. Это подтверждается экспериментально.

При существенной наработке продуктов, когда условие (17) не удовлетворяется, точные решения уравнений (13)—(16), определяющих временную динамику компонент СО, CO_2 , О и O_2 , были получены численно на ПК.

Импульсный режим

Сначала разряд создавался при постоянном напряжении на электродах. Однако в ряде случаев, например для CO_2 , при 1 атм поддерживать разряд с требуемым редуцированным электрическим полем E/N для получения оптимальной функции распределения оказывается невозможным. Как будет показано ниже, эта проблема может быть решена экспериментально при переходе к импульсному режиму работы, а именно к прыгающему по многоострийному электроду искровому разряду. Разность потенциалов между электродами должна обеспечивать электрический пробой изучаемого газа, а длительность импульса должна быть достаточно малой, чтобы не развился дуговой разряд. Необходимая величина E/N достигается выбором величины напряжения и межэлектродного зазора. Как показано в наших экспериментах, длительность "разрядного" импульса определяется самосогласованным развитием разряда и составляет $\tau_{ch} = 0,5$ мкс с амплитудой тока десятки ампер (аналог тричеловских импульсов [5]).

Для определения соответствующей длительности импульса и частоты их повторения необходимо учесть два обстоятельства: длительность импульса τ_{pul} должна удовлетворять условиям $\tau_{ch} < \tau_{pul} < \tau_a$, (где τ_a — время развития дугового разряда) и скважность импульсного процесса должна быть такой, чтобы обеспечить закалку СО. Для выяснения последнего обстоятельства необходимо оценить время τ_{CO} наработки СО, время электронной рекомбинации τ_e , время релаксации атомарного кислорода О к молекулярному кислороду O_2 , т. е. время τ_b закалки СО, а также время релаксации СО к CO_2 при окислении атомарным кислородом О (время окисления τ_{CO}^R). Длительность импульса не должна превосходить время, необходимое для того, чтобы концентрация n_{CO} достигла величины насыщения: $\tau_{pul} < \tau_{CO}$, в противном случае невыгодно используется вводимая в разряд мощность. Частота повторения импульса $f = 1/T$ не должна быть слишком низкой, для того чтобы обеспечить максимальный ввод энергии в разряд, и должна быть ограничена снизу потребностью закалки продукта $T > \tau_{pul} + \tau_b$.

Экспериментальное устройство

Эксперименты по диссоциации и синтезу CO_x , NO_x и SO_x в импульсном разряде были выполнены на оборудовании, показанном на рис. 1.

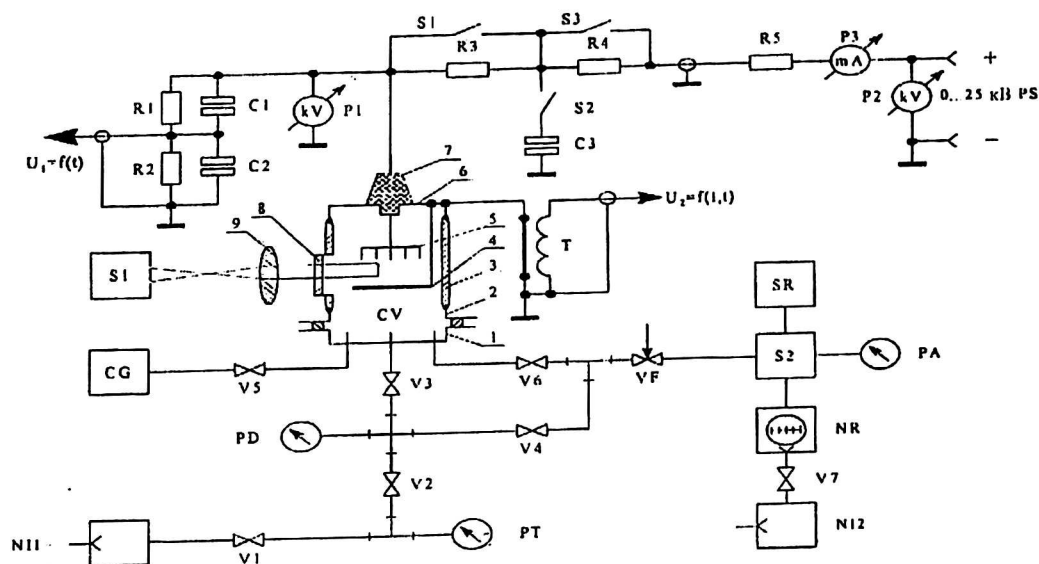


Рис. 1. Плазмохимический реактор:

CV — камера реактора; CG — камера с рабочим газом;

N11 — вакуумный механический насос НВЗ-20;

N12 — вакуумный механический насос 2НВП-5ДМ; NR — вакуумный турбомолекулярный насос ВМН-500; S1 — спектрограф ДФС-452; S2 — масс-спектрометр МХ7301;

SR — двухкоординатный самописец Н-306; PD — вакуумметр деформационного типа; PA — ионизационный вакуумметр; PT — тепловой вакуумметр; V1—V7 — проходные вентили; VF — измерительный вентиль; R1—R5 — резисторы; C1—C3 — конденсаторы;

P1, P2 — киловольтметры С96; Т — трансформатор (пояс Роговского); 1 — днище реактора; 2 — нижний фланец камеры реактора; 3 — стеклянный корпус камеры; 4 — нижний электрод; 5 — верхний электрод; 6 — верхний фланец камеры; 7 — изолятор;

8 — кварцевое окно; 9 — кварцевая линза

Цилиндрический баллон 3 из коварового стекла, к концам которого припаивались фланцы 2, 6 из ковара служил одновременно газоразрядной камерой и химическим реактором. Вдоль оси баллона располагались два изолированных электрода 4, 5. Рабочий объем реактора $3,5 \cdot 10^{-3}$ м³. Нижний электрод был изготовлен из алюминия. Он имел форму гриба с плоской шляпкой (диаметр $3,8 \cdot 10^{-2}$ м). Верхний электрод, подвижный вдоль оси, представлял собой стержень, изготовленный из немагнитной стали (диаметр $8 \cdot 10^{-3}$ м) с коническим концом для зажигания дугового разряда. В другом случае это была комбинация, включающая семь медных проволочек (диаметр каждой $5 \cdot 10^{-4}$ м, длина $5 \cdot 10^{-3}$ м), которые были впаяны в медную пластину на равных расстояниях 10^{-3} м. Длина комбинации соответствовала диаметру нижнего электрода.

К электродам разрядной камеры подводилась мощность через балластные сопротивления от регулируемого источника постоянного тока, имеющего максимальную мощность $W = 4$ кВт ($U = 0-30$ кВ, $I_{\max} = 150$ мА). Конструкция разрядной камеры обеспечивала условия для поджига разряда трех типов: корона и дуговой разряд с постоянным током и искровой разряд с периодически повторяющимся импульсным режимом работы. Для любого типа разряда пробойное напряжение разрядного зазора камеры пропорционально межэлектродному зазору и обратно пропорционально давлению газа в разрядном зазоре.

Режим работы коронного разряда характеризуется высоким напряжением разрядного зазора $U = U_0$ и малым током $I \leq 1$ мА. При выборе режима работы дугового разряда устанавливается значительный ток $I \geq 15$ мА при сравнительно низком напряжении $U = (0,1-0,3)U_0$. Режим работы искрового разряда реализовывался в случае, когда появляются релаксационные колебания в цепи электродов и их источнике питания. Они рассматриваются как периодическая последовательность импульсов.

Двухкоординатный самописец регистрировал масс-спектр начальных продуктов и производимых в разряде. Полученные масс-спектры использовались для подсчета содержания газовых компонент.

Экспериментальные результаты

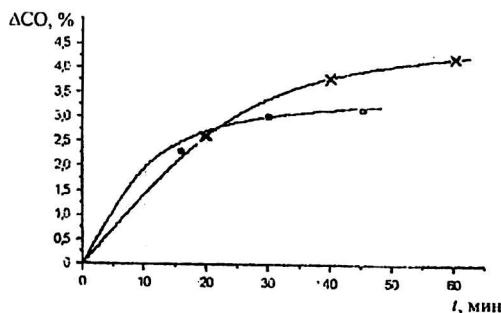
Диссоциация углекислого газа

Для определения условий получения СО из CO_2 при давлении ~ 1 атм были изучены три типа разрядов: коронный, дуговой и искровой. Зажигание разрядов этих типов в реакторе для всех давлений (включая атмосферное) могло поддерживаться без каких-либо ограничений во времени. Основываясь на многочисленных проведенных экспериментах, мы установили тип разряда при атмосферном давлении, который наиболее полно отвечает требованиям поставленной задачи. Таковым является искровой разряд, который поджигается между гребенкой, состоящей из нескольких медных проволок, и плоским алюминиевым электродом. Искра пробивала разрядный зазор без сосредоточения на каком-либо выделенном электроде, все острия с равной вероятностью принимали участие в процессе, т. е. искра перебежала от одного острия к другим. Межэлектродный зазор был установлен в соответствии с прикладываемым напряжением и изменялся между $(1,2-1,8) \cdot 10^{-2}$ м. Величина приложенного напряжения была от 20 до 25 кВ, напряжение пробоя между электродами было от 10 до 13 кВ, сопротивление балластного резистора $R_{bal} = 2,5$ МОм.

Как видно из рис. 2, содержание окиси углерода СО, получаемого из CO_2 при оптимальных условиях в дуговом и искровом разрядах, было около 3—4 % (соответствующее время наработки продукта было 30 и 60 мин).

Рис. 2. Изменение концентрации СО в зависимости от времени работы реактора в разрядах:

- × — в дуговом;
- — в искровом



Для оптимизации процессов наработки СО параллельно разрядному зазору подсоединялся конденсатор с емкостью $\sim 150-1000$ пФ. Величина емкости определяла время заряда и, соответственно, частоту искры в разрядном зазоре: $0,3 \text{ кГц} \leq f \leq 1,2 \text{ кГц}$. Кроме того, частота повторения искры зависит от межэлектродного зазора и напряжения источника питания.

Измерения показали, что наработка СО в частотном режиме возрастала в 4—5 раз (рис. 3). В этом случае параметры разряда были следующие: напряжение $U = 25$ кВ, ток в импульсе $I \approx 80$ А, длительность импульса тока

была $0,5 \cdot 10^{-6}$ с, средний ток $I_{avr} \leq 10$ мА, межэлектродное расстояние $d = 1,3 \cdot 10^{-2}$ м, емкость конденсатора $C = 220$ пФ, частота повторения $f \approx 1$ кГц, давление CO_2 — 1 атм.

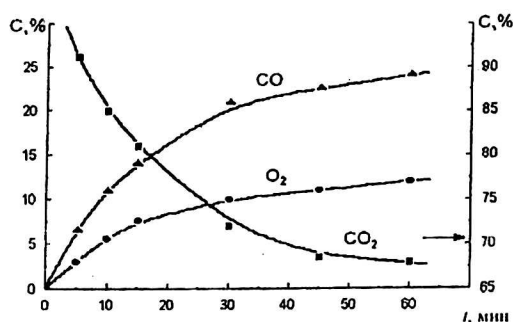


Рис. 3. Зависимость концентрации газовых компонент от времени работы реактора

Максимальная наработка CO из CO_2 достигает 24,1 % за 1 ч работы, а процентное содержание двуокиси углерода при этом уменьшается на 33 %.

В ходе экспериментов наблюдалось следующее явление. Определяя процентное содержание продуктов, производимых при диссоциации CO_2 при давлении 1 атм для 5, 10, 15 и 30 мин действия разряда, и начав цикл 45-мин наработки, внезапно на 35-й минуте непрерывного горения разряда мы наблюдали взрыв в камере реактора, который сопровождался звуковым эффектом, вспышкой света во всем объеме реактора и резким изменением давления в камере. Световая вспышка была короткой, давление газа в реакторе быстро восстанавливалось, разряд продолжал гореть. Масс-спектрограмма, которая была сделана после взрыва, выявила факт полного сгорания наработанной окиси углерода в полученном кислороде. Наличие незначительного количества CO (~2 %) и O_2 (~1 %), вероятно, является результатом новой наработки продуктов за период от момента взрыва до выключения разряда.

Рис. 3 может быть использован для определения критических величин концентрации компонент, наработанных до взрыва ($\text{CO}(crit)$, $\text{O}_2(crit)$), и процентного содержания начального продукта, т. е. двуокиси углерода в это время. Давление в реакторе непосредственно перед взрывом было определено из показания манометра. Для 35-й мин горения разряда наработка была: $\text{CO}(crit) \approx 21$ %, $\text{O}_2(crit) \approx 10$ %, уменьшение $\text{CO}_2(crit) \approx 30$ %, давление газа в реакторе $P_{crit} \approx 1,1$ атм, что находится в соответствии с теорией. $\Delta P_{crit} \sim C/2$, где C — процентное содержание CO.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при достижении критических величин, мгновенное выгорание CO в атмосфере CO_2 происходит в соответствии с химической реакцией [6] $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$, $\Delta H = -572$ кДж/моль с выделением большого количества энергии.

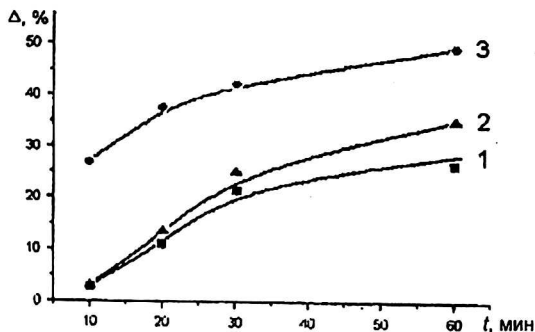
Было также проведено изучение разряда в CO_2 при отрицательном потенциале верхнего многоострийного электрода (давление в камере реактора $P = 1$ атм). С подсоединенным конденсатором 220 пФ частота искры иногда возрастала до 3 кГц, однако в этом случае можно наблюдать сильную нестабильность разряда, сопровождаемую дуговым разрядом с локальным выгоранием газа.

Синтез NO_x и диссоциации SO_x .

В работе исследованы процессы синтеза NO_x из воздуха и смеси N_2 и O_2 , а также диссоциация SO_x при атмосферном давлении в ПХР под действием многоискрового разряда при напряжении 12–13 кВ, токе 80 А, длительности импульса 0,8 мкс, частоте повторения 0,5–1,5 кГц. Разработаны методы определения содержания NO и NO_2 в смеси NO_x . Получено содержание NO_x до 10 %. Выполнены измерения по удалению NO_x с помощью водяных паров.

Для экспериментов с SO_x предварительно был получен газ SO_2 в специальном устройстве путем сжигания серы в газовой смеси: 80 % O_2 и 20 % Ar . Из масс-спектров начальной смеси и обработанной разрядом в течение 1 ч определялась величина уменьшения SO_2 , которая составляла порядка 26 %. Зависимость уменьшения различных компонент от времени обработки приведена на рис. 4.

Рис. 4. Зависимость изменения концентрации газовых компонент от времени работы реактора: 1 — ΔSO_2 ; 2 — ΔSO ; 3 — ΔM_{32}



Наблюдались существенные изменения давления $\Delta P/P = 25,8 \%$ и незначительные изменения температуры $\Delta T/T = 2,15 \%$. Таким образом, по изменению давления мы можем определить уменьшение концентрации (т. е. $\Delta n/n \approx \Delta P/P$). Результаты находятся в соответствии с масс-спектроскопическими данными.

Обсуждение

Сравним экспериментальные результаты с теоретическими оценками. Параметры реактора следующие: объем 3,5 л, междуэлектродное пространство $(1,2-1,5) \cdot 10^{-2}$ м; напряжение разряда 2—3 кВ (дуговой разряд), до 13 кВ (коронный и искровой разряды); давление газа в камере от 0 до 1,2 атм; ток разряда 1 мА (коронный разряд), 15 мА (дуговой разряд), десятки ампер (искровой разряд).

Коронный разряд

Среднее редуцированное электрического поля $E/N = 50$; $T_d = 12,5$ кВ/см. Поскольку было указано, что функция распределения электронов такова, что большая часть электронов от 2 до 3 эВ возбуждает колебательные уровни, так что $\langle \sigma \rangle_{vib} \sim 6 \cdot 10^{-8}$ см³/с с порогом $\Delta \epsilon_{vib} = 8,2 \cdot 10^{-2}$ эВ, и только малая их порция α приводит к непосредственной диссоциации молекул CO_2 : $\langle \sigma \rangle_{dis} \sim 5 \cdot 10^{-11}$ см³/с с пороговой энергией $\Delta \epsilon_{dis} = 5,5$ эВ. Средняя дрейфовая скорость электронов $v_d = 10^7$ см³/с. Для тока 2 мА и конусовидной геометрии разряда с поперечным сечением 0,5 см² из (5) определяем $n_e^* = 10^9$ см⁻³. Используя (6) для непрерывного режима работы, найдем:

$$k_1 = \sum n_e \langle \sigma_i v_i \rangle \approx \frac{\Delta \epsilon_{vib}}{\Delta \epsilon_{dis}} n_e^* \langle \sigma \rangle_{vib} + a n_e^* \langle \sigma \rangle_{dis}.$$

При $a \sim 0$ находим $k_1 = 1$. Из (18) получаем концентрацию при максимальной производительности $n_{CO}^{max} = 10^{17}$ см⁻³, т. е. $n_{CO}/n_{CO_2} \leq 1 \%$, и из (20) определяем время насыщения $\tau_{CO} \sim 0,8$ мкс.

Многоискровой разряд

Для тех же самых величин E/N для случая искрового разряда его параметры следующие: ток в импульсе $I = 80$ А, длительность импульса $\tau = 0,5$ мкс с

частотой повторения $f = 1$ кГц, диаметр искры $d = 1 \cdot 10^{-3}$ м, только одна искра загорается в каждый момент пробоя.

Из уравнения (5) находим

$$j = \frac{itf}{\pi d^2}, \quad n_e = \frac{j}{evd} = 10^{12} \text{ см}^{-3}.$$

Таким образом, из (6) мы получаем коэффициент диссоциации $k_1 = 10^3$. Из (18) и (20) рассчитываются концентрация CO и время наработки:

$$\frac{n_{\text{CO}}^{\text{max}}}{N_{\text{CO}_2}} = 30 \%, \quad \tau_{\text{CO}} \approx 30 \text{ мкс.}$$

Наиболее короткое время наработки в эксперименте было

$$\tau_2^{\text{exp}} = \tau_{\text{CO}} \frac{V}{\Delta V} \delta = 10^4 \text{ с,}$$

здесь V — объем разрядной области; ΔV — объем области разряда; δ — скважность импульсов.

Для дугового разряда и разрядов одиночной искры результаты наработки несколько выше, хотя незначительно.

Затраты энергии для случая диссоциации CO_2 определяются как отношение мощности, поступающей в разряд, к числу молекул CO_2 , диссоциируемых в молекулы CO: $\varepsilon = W/\dot{N}_{\text{CO}}$. Для многоискрового режима работы разряда при 20%-ной наработке CO за $t = 30$ мин число молекул CO равно

$$N_{\text{CO}} = CN_{\text{CO}_2}V = 0,2 \cdot 2,7 \cdot 10^{19} \cdot 3,5 \cdot 10^3 = 1,9 \cdot 10^{22}.$$

Учитывая, что импульс тока имеет амплитуду $I = 80$ А с полушириной $\tau = 0,5/2$ мкс при частоте повторения $f = 1$ кГц и напряжении на электродах $U = 12,5$ кВ, можно определить вводимую в разряд мощность как $W = IU\tau f t = 2 \cdot 10^{24}$ эВ. Таким образом, энергозатраты на диссоциацию одной молекулы CO_2 $\varepsilon^{\text{exp}} = 100$ эВ/моль.

Литература

1. Satoshi Sugimoto, Shunji Norikane, Atsushi Takehara, and Seiichi Goto. Operating Characteristics of a Glow Plasma Discharge at Atmospheric Pressure//Proc. 1996. Int. Conf. On Plasma Physics, Nagoya, 1996.
2. Веденов А. А. Физика электроразрядного лазера. — М.: Энергоиздат, 1982. — 112 с.
3. Кондратьев В. Н.//Сообщение по кинетике и катализу. 1979. Т. 1. С. 7.
4. Иванов Ю. А., Полак Л. С., Словецкий Д. И.//Химия высоких энергий. 1971. Т. 5. С. 382.
5. Napartovich A. P. et. al. A numerical simulation of Trichel-pulse formation in a negative corona// J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. V. 30. P. 2726.
6. Глинка Н. Л. Общая химия. — М.: Химия, 1965.

Impulse plasma chemistry of CO_x , NO_x , SO_x

G. P. Berezina, I. N. Onischenko, V. S. Us
The Kharkov Physical-Engineering Institute, Kharkov, Ukraina

The impulse spark discharge at atmospheric pressure is considered as an effective resort for plasma chemistry of CO_x , NO_x , and SO_x . The multispark electric discharge, "dancing" between a gang of edges and a plane, was utilized for handling a considerable gas volume. The theoretical and experimental researches on dissociation of evocative gases were executed. In particular, the CO_x dissociation superior 30 % was reached according to theoretical estimations.