

Используя (5), (6) и (4), несложно найти уравнения, связывающие ширококовские формфакторы f_i с обычно используемыми G_i . Эти уравнения, однако, являются громоздкими и не позволяют простым образом выразить f_i через G_i . Поэтому мы их здесь не приводим.

Авторы признательны за ценные обсуждения В. Е. Троицкому и А. Ф. Крутову.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mulders P. J. // Phys. Rep. 1990. 185. P. 83.
2. Chung P. L., Coester F., Keister B. D., Polyzou W. N. // Phys. Rev. 1988. C37. P. 2000; Лев Ф. М. // ЭЧАЯ. 1990. 21. С. 1251.
3. Чешков А. А., Широков Ю. М. // ЖЭТФ. 1963. 44. С. 1982.
4. Широков Ю. М. // ДАН СССР. 1954. 99. С. 737.
5. Новожилов Ю. В. Введение в теорию элементарных частиц. М., 1972.
6. Macfarlane A. // J. Math. Phys. 1963. 4. P. 490.

Поступила в редакцию
09.12.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 3

РАДИОФИЗИКА

УДК 533.9.5—73

УВЕЛИЧЕНИЕ СТЕПЕНИ КОНВЕРСИИ СО В СО₂ ЗА СЧЕТ ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

А. А. Кузовников, А. В. Пономарева, В. С. Свиридкина

(кафедра физической электроники)

Проведено математическое моделирование химической кинетики и плазмохимических процессов в системе, содержащей СО, О₂, Н₂О. Анализ механизма окисления СО в системе СО—О₂—Н₂О показал, что основная доля СО₂ образуется в практически беспороговой реакции молекул СО с радикалами ОН. Радикалы ОН получают в реакции диссоциации колебательно-возбужденных молекул Н₂О. Показано, что использование неравновесной плазмы ($T_e=1$ эВ, $n_e/n_0 \sim 10^{-6}$) приводит к селективному направлению реакции по каналу окисления окиси углерода СО. Незначительное содержание свободных радикалов ($p_{ОН}=1,5$ мм рт. ст.) приводит к увеличению степени конверсии СО до 60—70% даже для случая недостатка кислорода О₂ и уменьшению времени протекания процесса окисления на 1,5—2 порядка.

1. Введение

В настоящее время на биосферу крупных городов и промышленных центров большое негативное влияние оказывают продукты распада углеводородных топлив. К токсичным выбросам этого типа относят окись углерода СО, образование которой связано с обрывом цепей реакции окисления углеводородного топлива.

Анализ современных способов очистки, использующих каталитические методы, показывает, что их высокая стоимость и относительная недолговечность служат препятствием на пути внедрения в массовое производство. Естественным выходом из этой ситуации является переход к новым технологическим решениям, в частности к использованию плазмохимических процессов.

2. Основные положения и предварительные замечания

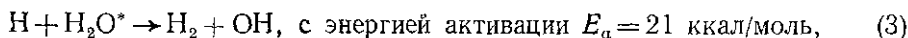
Анализ механизма окисления CO в системе CO—O₂—H₂O показал, что основная доля CO₂ образуется в практически беспороговой реакции CO с радикалами OH [1]:



При рассмотрении плазмохимических процессов в системе, содержащей CO, O₂ и H₂O, роль плазмы в окислении CO сводится к селективному направлению реакций по каналу (1). Радикалы OH получают-ся в реакции диссоциации колебательно-возбужденных молекул H₂O [2]. Для ряда молекулярных газов: оксида углерода, углекислого газа, паров воды при температуре электронов $T_e=1$ эВ основная доля разрядного энерговклада (70—95%) расходуется на возбуждение колебательных степеней свободы основных электронных состояний молекул, а относительно малая скорость колебательно-поступательной $V-T$ -релаксации при низких поступательных температурах молекул газа позволяет при надлежащем выборе степени ионизации и удельного энерго-вклада расходовать основную долю накопленной колебательной энергии на осуществление химического процесса [2, 3]



где H₂O* — колебательно-возбужденная молекула, с последующими реакциями:



Реализация этого плазмохимического процесса осложняется тем, что молекулы H₂O неравновесно возбуждаются в разряде хуже, чем молекулы CO. (Константа скорости возбуждения молекул электронным ударом $K_{ev}=10^{-9}$ см³/с для H₂O и $K_{ev}=10^{-8}$ см³/с для CO при температуре электронов $T_e=1$ эВ [2]). В то же время именно возбуждение молекул воды требуется для преодоления заметного активационного барьера эндоэргических реакций (2), (3) [2]. Потеря энергии молекул воды H₂O в колебательной $V-T$ -релаксации может оказаться наиболее заметной при неточном подборе параметров разряда в силу аномально высокой константы колебательной релаксации K_{vt} молекул воды в широком диапазоне температур. Поэтому для процесса диссоциации воды в разряде на степень ионизации накладывается жесткое условие [2, 3]:

$$\frac{n_e}{N_{\text{H}_2\text{O}}} > \frac{K_{vt}}{K_{ev}}, \quad (5)$$

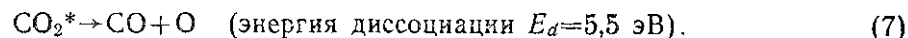
где n_e и $N_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрация электронов и паров воды.

В плазме CO может осуществляться процесс диспропорционирования оксида углерода [2]

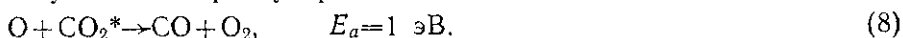


где CO* — колебательно-возбужденная молекула в основном электронном состоянии.

Если концентрация CO₂ сравнима с концентрацией CO, молекулы CO₂ должны оказывать гасящее действие на колебательно-возбужденные молекулы CO, причем энергия, сосредоточенная в колебаниях CO, эффективно расходуется на диссоциацию CO₂ [2]:



Важно, что получаемый при диссоциации атомарный кислород может вступать во вторичную реакцию:



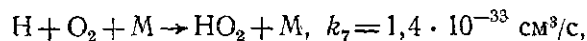
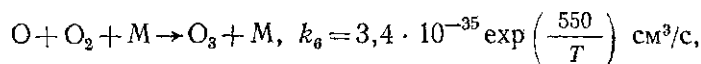
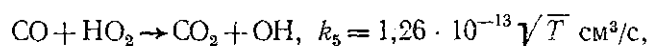
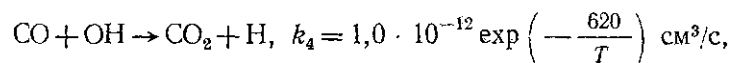
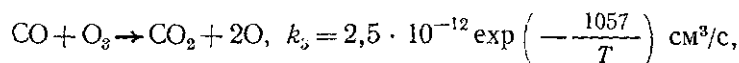
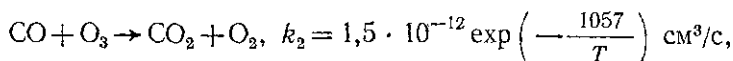
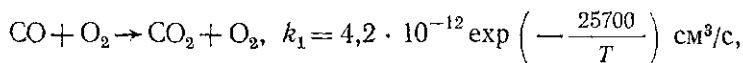
Теоретическое описание химического процесса в неравновесной плазме требует учета всего многообразия атомно-молекулярных и энергетических превращений, происходящих в системе. Для целей диагностики решение с необходимой степенью детальности может быть найдено с помощью разграничения масштаба характерных времен и выделения квазистационарных подсистем. В частности, традиционным является предположение об относительной малости времени обмена поступательной энергией, позволяющее ввести квазистационарное максвелловское распределение и единую поступательную температуру в системе. Следующее допущение — выделение квазистационарной подсистемы электронного газа, характеризуемой концентрацией и эффективной температурой электронов [4]. Тогда рассматриваемая система распадается на уравнения колебательного обмена и релаксации возбужденных молекул, а также уравнения, описывающие химические превращения последних. Методика решения этой системы представлена в [5].

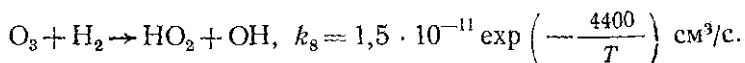
3. Проведение расчета и обсуждение результатов

В реальных условиях мы всегда имеем дело с протоком газа. Чтобы приблизить реальные условия к нашей модели, не учитывающей течение, время рассмотрения процесса необходимо было ограничить средним временем нахождения газа в реакционной камере при протоке. Рассчитанное время в наших условиях (объем газовой смеси в камере — $3 \cdot 10^3 \text{ см}^3$, расход газа 5 л/мин) равнялось примерно 35 с.

Таким образом, для решения задачи было важно знать, какой процент разложения воды (т. е. процент содержания ОН в системе) сможет обеспечить достаточную скорость протекания процесса, что определяет в дальнейшей степени ионизации плазмы. Поэтому на первом этапе работы ставился вопрос о выяснении влияния радикала ОН, вводимого в систему (без плазмы), на скорость протекания процесса окисления окиси углерода.

Уравнения материального баланса различных компонентов смеси записывались в виде системы дифференциальных уравнений 1-го порядка с коэффициентами, равными константам скоростей химических реакций:





Температура газовой смеси принимала значения 500 и 700 К. Система дифференциальных уравнений решалась методом Рунге—Кутты—Фельберга с автоматическим выбором шага, что давало возможность обеспечить заданную точность в вычислениях поведения компонент, когда скорости протекания разных реакций различны.

Начальные парциальные давления окиси углерода и кислорода выбирались в пределах от 50 до 250 мм рт. ст., начальная концентрация радикала $\text{OH}(\text{H})$ менялась от 1,5 до 50 мм рт. ст. Основными вычисляемыми величинами были: t_s — время полного протекания процесса, которое определялось по завершению процесса окисления CO в системе (когда разность концентраций CO на предпоследнем и последнем шагах меньше 0,1%), и α — степень конверсии CO в CO_2 . Результаты, полученные после численного расчета, представлены на рис. 1, 2.

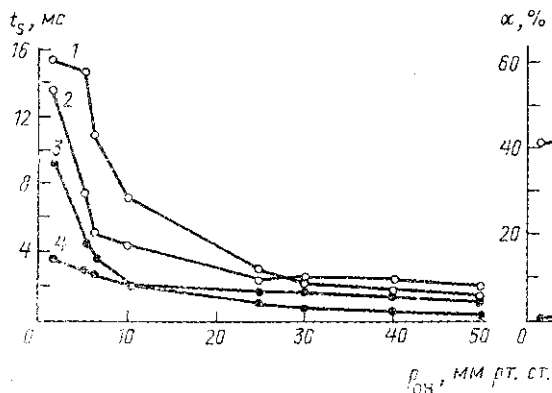


Рис. 1. Зависимость t_s от p_{OH} при $p_{\text{O}_2} = 150$ (1), 0 (2), 150 (3) и 50 мм рт. ст. (4) и $T = 500$ К (светлые кружки) и 700 К (темные); $p_{\text{CO}} = 250$ мм рт. ст.

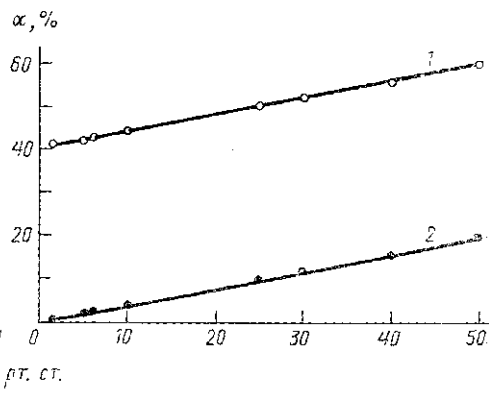


Рис. 2. Зависимость α от p_{OH} в случае недостатка кислорода O_2 : $p_{\text{O}_2} = 0$ (2) и 50 мм рт. ст. (1); $p_{\text{CO}} = 250$ мм рт. ст.

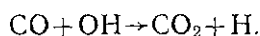
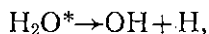
На рис. 1 показаны зависимости времени протекания процесса t_s от парциального давления радикалов OH p_{OH} при разном содержании O_2 в смеси. Наблюдается резкий спад кривой времени t_s вплоть до $p_{\text{OH}} = 25$ мм рт. ст. ($T_0 = 500$ К) и 10 мм рт. ст. ($T_0 = 700$ К). При дальнейшем увеличении содержания OH время процесса существенно не изменяется.

График зависимости степени конверсии α (%) от p_{OH} в случае недостатка кислорода представлен на рис. 2. В случае избытка кислорода рассчитанное значение α превышает величину 95%.

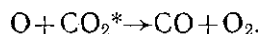
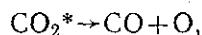
Полученные на первом этапе результаты показали также, что даже при $p_{\text{OH}} < 1,5$ мм рт. ст. происходит значительное ускорение процесса окисления CO при любых соотношениях между концентрациями CO и O_2 по сравнению со случаем отсутствия радикалов OH . Минимальное время t_s достигается при p_{OH} в системе от 10 до 25 мм рт. ст. и составляет величину порядка нескольких миллисекунд.

При введении в расчет плазмы с параметрами ($T_e = 1$ эВ, $n_e/n_0 \sim 10^{-7} - 10^{-5}$) возникают дополнительные реакции с участием колеба-

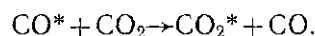
тельно-возбужденных молекул CO , H_2O , CO_2 , и роль плазмы в окислении CO сводится к направлению реакции по нужному каналу:



Негативное влияние на процесс окисления CO могут оказывать обратные реакции, связанные с диссоциацией колебательно-возбужденных молекул CO_2^* в плазме:



Молекулы CO_2^* в плазме могут образовываться как за счет колебательного возбуждения электронным ударом, так и за счет межмолекулярного $V-V'$ -обмена с молекулами CO :



Однако отметим, что наличие H_2O в системе способствует релаксации колебательно-возбужденных молекул CO_2^* и тем самым снижает влияние обратных реакций. Процессы, ответственные за релаксацию и обмен колебательной энергией, приведены в таблице.

Константы скоростей колебательно-поступательной релаксации K_{vt} и межмолекулярного обмена $K_{vv'}$ (по [2])

Процесс	$K_{vt}, K_{vv'}, \text{см}^3/\text{с}$
$\text{CO}^* + \text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}$	$K_{vt} = 10^{-12} \exp(-190T^{-1/3} + 1410T^{-1})$
$\text{CO}^* + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	$K_{vt} = 10^{-12}$
$\text{CO}_2^* + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_2$	$K_{vt} = 10^{-10} \exp(-72T^{-1/3})$
$\text{CO}_2^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$K_{vt} = 10^{-12}$
$\text{H}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$K_{vt} = 10^{-12}$
$\text{CO}^* + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2^*$	$K_{vv'} = 3 \cdot 10^{-14}$

Система уравнений материального баланса, где возбужденные и невозбужденные молекулы описывались разными переменными, решалась совместно с уравнениями баланса колебательной энергии. В расчет вводились следующие параметры плазмы: $T_e = 1$ эВ, $T_0 = 700$ К, $n_e/n_0 \sim 10^{-7} - 10^{-5}$ (такая степень ионизации может быть реализована в разрядах [2]), соответствующая концентрация электронов n_e варьровалась в ходе численного расчета от $6 \cdot 10^{11}$ до $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Парциальные давления CO и O_2 менялись от 50 до 250 мм рт. ст., давление паров воды H_2O — от 10 до 25 мм рт. ст. Общее давление смеси счи-

талось близким к атмосферному за счет добавок азота N_2 , который участвовал в химических процессах только как третья частица в соответствующих реакциях.

В результате проведения расчетов предполагалось выявить оптимальную концентрацию электронов (или степень ионизации). Также в расчете проводились изменения времени продолжения активной фазы ($n_e \neq 0$) с целью получения информации о наиболее выгодных параметрах разряда, например длительности импульса. Результаты расчетов приведены на рис. 3, 4. На рис. 3 представлена зависимость времени

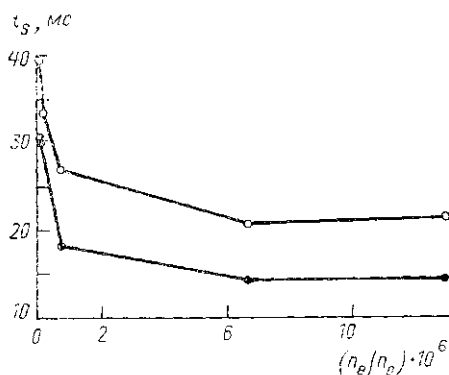


Рис. 3. Зависимость t_s от n_e/n_0 : $p_{H_2O} = 10$ (темные кружки) и 25 мм рт. ст. (светлые); p_{CO} и p_{O_2} равны 250 и 50 мм рт. ст. соответственно

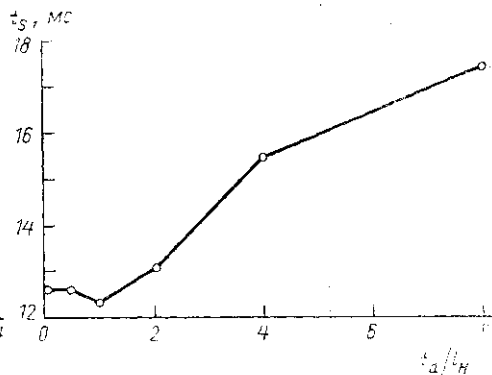


Рис. 4. Зависимость t_s от t_a/t_H

протекания процесса t_s от степени ионизации n_e/n_0 при различных парциальных давлениях H_2O . Степень конверсии α даже в случае недостатка кислорода меняется от 60 до 90% при изменении степени ионизации от 10^{-5} до 10^{-7} . Время t_s уменьшается с увеличением степени ионизации, причем возрастание парциального давления паров воды приводит к некоторому увеличению времени t_s , что может быть связано с процессом рекомбинации H и OH на молекулах H_2O , влияние которого пропорционально концентрации H_2O . Повышение концентрации H_2O дает увеличение времени t_s примерно на 6 мс. Рассчитанное время протекания процесса окисления CO в системе имеет значение нескольких десятков микросекунд. Время протекания процесса резко уменьшается с увеличением степени ионизации вплоть до значений $n_e/n_0 \sim 10^{-6}$. Это может быть связано с тем, что ускорение возбуждения молекул H_2O позволяет получить больше радикалов OH путем диссоциации колебательно-возбужденных молекул воды, прежде чем начнет играть роль релаксация возбужденных молекул H_2O^* , которая отрицательно влияет на процесс окисления. При дальнейшем увеличении степени ионизации наблюдается незначительный рост времени протекания процесса окисления.

На рис. 4 представлена зависимость времени t_s от нормированного времени продолжения активной фазы ($n_e \neq 0$) t_a/t_H , где $t_H = E_v / (K_{ev} n_0 \hbar \omega)$ — полное время колебательного возбуждения молекул воды, E_v — удельный энергосклад, $\hbar \omega$ — энергия кванта колебательной моды. Из анализа зависимости можно сделать вывод о том, что минимальное время t_s достигается при значении времени продолжения активной фазы $t_a \approx t_H$. Время t_H изменяется в зависимости от степени ионизации от 10^{-8} до 10^{-5} с.

4. Заключение

Проведенное математическое моделирование химической кинетики и плазмохимических процессов в системе, содержащей CO, O₂, H₂O, и расчеты позволяют сделать следующие выводы.

1. Использование неравновесной плазмы ($T_e=1$ эВ, $n_e/n_0 \sim 10^{-6}$) направляет реакции по нужному каналу окисления окиси углерода CO.

2. Незначительное содержание свободных радикалов OH ($p_{OH} < 1,5$ мм рт. ст.), полученных за счет диссоциации H₂O в плазмохимической системе CO—O₂—H₂O, приводит к увеличению конверсии CO в CO₂ до 60—70% даже при недостатке кислорода O₂ (O₂ — 10%, CO — 35—40%) и уменьшению времени протекания процесса окисления на 1,5—2 порядка.

3. Рассчитанное время протекания процесса окисления CO в системе имеет значение нескольких десятков миллисекунд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М., 1968.
2. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М., 1984.
3. Легасов В. А., Белоусов И. Г., Животов В. К. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ат.-водор. энергетика. 1981, вып. 1(8). С. 3.
4. Животов В. К., Русанов В. Д., Фридман А. А. Диагностика неравновесной химически активной плазмы. М., 1985.
5. Левицкий А. А., Мачерет С. О., Фридман А. А. // Химические реакции в неравновесной плазме. М., 1983. С. 5.

Поступила в редакцию
28.09.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА, АСТРОНОМИЯ, 1995, Т. 36, № 3

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 621.373.8

САМОФОКУСИРОВКА ИМПУЛЬСНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПЛАЗМЕ

А. В. Андреев, Р. В. Хачатуров

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Исследовано распространение рентгеновского излучения в плазме. Показана возможность самофокусировки рентгеновского импульса за счет действия пондеромоторных сил на электронную компоненту плазмы. Проведена оптимизация параметров плазмы и рентгеновского импульса. Показана возможность самофокусировки при реально достижимых интенсивностях импульса и значениях параметров плазмы.

1. Введение

Появление рентгеновских лазеров [1], а также источников рентгеновских пико- и субпикосекундных импульсов, генерируемых лазерной плазмой [2], дает основание для исследования особенностей взаимодействия импульсного рентгеновского излучения с веществом. Большой практический интерес представляет исследование возможностей нелинейного взаимодействия, приводящего к дальнейшему сокращению длительности рентгеновского импульса. Поскольку поляризуемость плаз-