

дуляторного и ведущего полей). Если же в ходе эксперимента необходимо изменять нормированную амплитуду ондуляторного поля, то ондулятор целесообразно проектировать на ток меньший, чем ток солениода. При этом, изменяя величину внешнего сопротивления, шунтирующего ондулятор, можно изменять нормированную амплитуду ондуляторного поля.

Таким образом, проведенные расчеты позволяют считать описанную конструкцию ондулятора перспективной для применения в СВЧ-устройствах с ведущим магнитным полем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маршалл Т. Лазеры на свободных электронах. М., 1987.
2. Stoner R., Shien Chi Chem, Bekafi G.//IEEE Trans. Plasma Sci. 1990. 18, N 3. P. 387.
3. Heinz Boehmer, Christensen T., Caponi M. Z., Hauss B.//Ibid. P. 392.
4. Booske J. M., Daniel J. Radac, Antonsen T. M. et al.//Ibid. P. 399.
5. Destler W. W., Granatstein V. L., Mayergoys I. D., Segalov Z.//J. Appl. Phys. 1986. 60, N 2. P. 521.
6. Bidwell S. W., Zhang Z. X., Antonsen T. M. et al.//Proc. of «Beams-92». Washington, 1992. V. 3. P. 1728.

Поступила в редакцию
13.11.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1996. № 3

УДК 533.9.5—73

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ СО ПРИ ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С УЧЕТОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ АЗОТА

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

(кафедра физической электроники)

Представлены результаты математического моделирования процессов окисления СО в плазмохимических системах, содержащих СО, О₂, Н₂О и N₂, с учетом образования колебательно-возбужденных молекул азота в плазме и их участия в химических процессах.

Расчеты показали, что использование неравновесной плазмы ($T_e=1$ эВ, $T_0=700$ К, $n_e/n_0 \sim 5 \cdot 10^{-6}$) при моделировании процессов окисления окиси углерода с учетом колебательного возбуждения молекул азота не снижает степени окисления СО, но приводит к увеличению на порядок времени протекания процесса окисления СО. При этом количество образующихся оксидов и диоксидов азота NO, NO₂ незначительно.

На экологическое состояние промышленных центров оказывают негативное влияние токсичные продукты распада углеводородных топлив, в частности окись углерода СО, образование которой связано с обрывом цепей реакций окисления углеводородного топлива.

В работе [1] были рассмотрены вопросы, связанные с увеличением конверсии СО в СО₂ за счет диссоциации воды в плазмохимических системах. В этой работе показано, что при рассмотрении плазмохимических реакций в системе СО—О₂—Н₂О роль неравновесной плазмы ($T_e=1$ эВ, $T_0=500-700$ К, $n_e/n_0 \sim 10^{-6}$) сводится к селективному направлению реакций по нужному каналу:



(1)



В результате диссоциации колебательно-возбужденных молекул воды образуются радикалы OH, которые могут впоследствии вступать в практически беспороговую реакцию с молекулами окиси углерода CO.

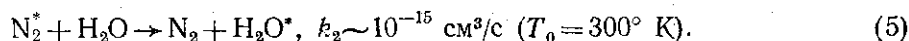
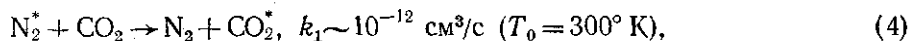
В работе [1] было показано, что незначительное содержание свободных радикалов OH ($P_{\text{OH}} < 1,5$ мм рт. ст.), полученных за счет диссоциации H_2O в плазмохимической системе, способствует увеличению конверсии CO в CO_2 до 60—70% даже при недостатке кислорода O_2 в смеси CO— O_2 — H_2O — N_2 (O_2 — 10%, CO — 35—40%) и уменьшению времени протекания процесса окисления на 1,5—2 порядка.

При проведении расчета в плазмохимической системе учитывали присутствие азота, за счет добавок которого общее давление смеси считалось близким к атмосферному. Молекулы азота участвовали в плазмохимических процессах только как третья частица в тримолекулярных реакциях.

В настоящей статье авторы представляют результаты моделирования процессов окисления CO в плазмохимических системах с учетом образования колебательно-возбужденных молекул N_2 в плазме и их участия в химических процессах.

Окисление атмосферного азота в плазме является одним из самых распространенных плазмохимических процессов. Этот процесс может эффективно стимулироваться колебательным возбуждением реагирующих молекул. При электронном ударе осуществляется достаточно интенсивное колебательное возбуждение молекул азота. Молекулы N_2 характеризуются очень низкой скоростью колебательно-поступательной VT-релаксации ($k_{vt} = 10^{-19} - 10^{-18}$ см³/с, $T_0 = 300$ К). При $T_e = 1$ эВ происходит возбуждение нижних колебательных уровней N_2 электронным ударом (коэффициент скорости $k_{ev} = 10^{-8}$ см³/с). Заселение высоковозбужденных колебательных состояний осуществляется в процессе VV'-релаксации [2].

При моделировании плазмохимических процессов учитывались следующие процессы, связанные с расходом колебательной энергии молекул азота: адиабатическая колебательно-поступательная VT-релаксация молекул N_2^* на молекулах N_2 , описываемая теорией Ландау—Теллера, неадиабатическая релаксация молекул N_2^* на атомах кислорода O, а также межмолекулярный VV'-обмен колебательной энергией молекул N_2^* с молекулами H_2O и CO_2 , присутствующими в системе, описываемый реакциями



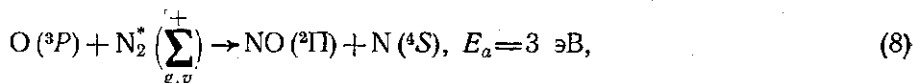
В результате процесса (4) получают колебательно-возбужденные молекулы CO_2^* , которые могут диссоциировать либо вступать в реакцию с атомами кислорода O.



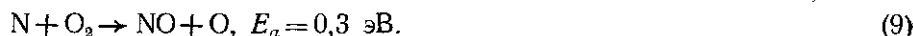
Обе эти реакции отрицательно влияют на процесс окисления CO в системе. Процесс (5), напротив, поставляет в систему колебательно-

возбужденные молекулы H_2O , за счет диссоциации которых осуществляется процесс окисления окиси углерода CO .

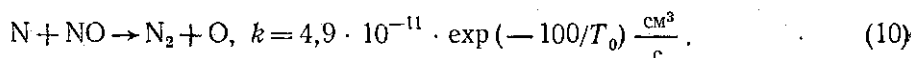
Колебательно-возбужденные молекулы азота в основном электронном состоянии могут вступать в реакцию с атомарным кислородом:



где E_a — энергия активации. За этой реакцией также может следовать экзоэргическая реакция:



В результате реакций (8), (9) происходит синтез оксида азота NO . Тем не менее наличие быстрой обратной реакции, которая осуществляется практически без активационного барьера, в то время как реакция (9) имеет энергию активации $\sim 0,3$ эВ, может снизить выход NO :

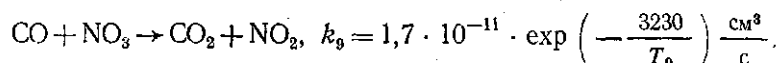
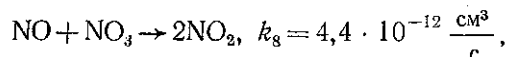
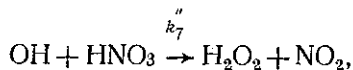
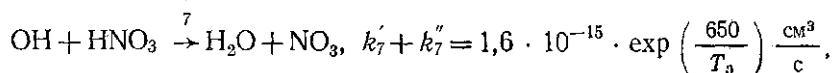
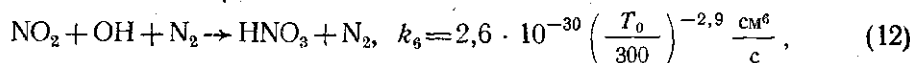
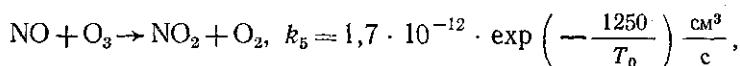
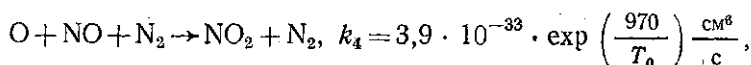
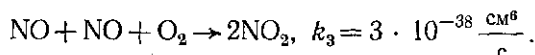


Другая возможная обратная реакция



становится существенной лишь при $T_0 > 1500$ К благодаря достаточно высокому активационному барьеру [2].

Помимо вышеперечисленных реакций в плазмохимической системе $\text{CO}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ могут протекать реакции с участием продуктов, получаемых в реакциях (8), (9), (10). В результате этих реакций образуется, в частности, диоксид азота NO_2 (константы скорости химических реакций приводятся по работам [3, 4]):



Теоретическое описание химического процесса в неравновесной плазме требует учета всех атомно-молекулярных и энергетических превращений в системе. Предположение об относительной малости вре-

мени обмена поступательной энергией позволяет использовать квази-стационарное максвелловское распределение и единую поступательную температуру в системе. Следующее допущение состоит в том, что выделяется квазистационарная подсистема электронного газа, характеризующаяся концентрацией и эффективной температурой электронов [5]. Тогда рассматриваемая система может быть описана уравнениями колебательного обмена и релаксации возбужденных молекул, а также уравнениями химических превращений последних [6].

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

$$F[i] - \frac{dY_i}{dt} = \sum_j k_{ij} Y_i Y_j, \quad (13)$$

где Y_i — концентрация какой-либо из компонент системы, Y_j — концентрации остальных компонент, участвующих в реакциях с i -компонентой.

При описании реакционной способности колебательно-возбужденных молекул в случае невысокой степени ионизации для микроскопической константы скорости $k_v(E_v)$ в зависимости от колебательной энергии E_v часто используют соотношение

$$k_v = k_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_a - \alpha E_v}{T_0} \Theta(E_a - \alpha E_v) \right]. \quad (14)$$

Здесь $\Theta(z)$ — функция Хевисайда, k_0 — константа скорости газокинетических столкновений, α — коэффициент использования колебательной энергии. В работе при моделировании плазмохимических процессов значение коэффициента α выбирали с учетом конкретных реакций. Для определения константы скорости элементарной реакции, согласно общей методике, описанной в [6], необходимо усреднить выражение (14) по колебательной функции распределения $f(E)$. Здесь существенно, что сам вид колебательной функции распределения зависит от скорости реакции, и в этом смысле задача самосогласованна. При условии невысокой степени ионизации в случае медленной реакции, характерном для бимолекулярных процессов, имеем [7]

$$\begin{aligned} k_R(T_v, T_0) = & k_0 \{ T_0 - \alpha T_v \}^{-1} T_0 \exp \left(-\frac{E_a}{T_0} \right) + \\ & + k_0 \left[\frac{\theta \left(\alpha \frac{T_v}{T_0} - 1 \right)}{\alpha \frac{T_v}{T_0} - 1 + \frac{2X_e T_v E_a}{(T_0 h \omega \alpha)}} + \left(1 - \frac{2X_e T_v E_a}{T_0 h \omega \alpha} \right)^{-1} \right] \times \\ & \times \exp \left(-\frac{E_a}{\alpha T_v} + \frac{X_e E_a^2}{T_0 h \omega \alpha^2} \right), \quad (15) \end{aligned}$$

где $X_e = h\omega/4E_a$ — постоянная ангармоничности.

Для диссоциации многоатомных молекул, таких, например, как H_2O и CO_2 , обычно реализуется случай быстрой реакции с коэффициентом скорости

$$\begin{aligned}
 k_R &= k_{vv}^0 \frac{1}{\Gamma(s)} h\omega_c \frac{1}{T_v^s} \left[\int_{E_a - T_v \Delta}^{E_a} \frac{\exp(\epsilon/T_v) d\epsilon}{\epsilon^s} \right]^{-1} = \\
 &= k_{vv}^0 \frac{1}{\Gamma(s)} \left(\frac{h\omega_c}{T_v} \right) \left(\frac{E_a}{T_v} \right)^s \exp\left(-\frac{E_a}{T_v}\right) \times \\
 &\times \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(s+r-1)!}{(s-1)! r!} \frac{\gamma(r+1, \Delta)}{(E_a/T_v)^r}.
 \end{aligned} \tag{16}$$

Здесь $\Gamma(s)$ — гамма-функция, $\gamma(r+1, \Delta)$ — неполная гамма-функция, $\Delta \ll E_a/T_v$, s — эффективное число степеней свободы активной молекулы. Сумма в правой части слабо зависит от T_v и Δ и при $T_v = 1000$ — 4000 К, $E_a/2T_v < \Delta < E_a/T_v$, по данным численного счета, изменяется в пределах $1,1$ — $1,3$ [2].

В данном случае по сравнению с работой [1] уравнения материального баланса дополнялись соответствующими слагаемыми, учитывающими реакции (4), (5), (8)—(10), (12).

Для решения системы дифференциальных уравнений применялся метод Рунге—Кутты—Фельберга с автоматическим выбором шага, что давало возможность обеспечить заданную точность в вычислениях зависимости от времени концентрации компонент, когда скорости протекания разных реакций различны.

Как уже было сказано выше, система уравнений материального баланса, где возбужденные и невозбужденные молекулы описывались разными переменными, решалась совместно с уравнениями баланса колебательной энергии. Уравнение энергобаланса для i -го сорта молекул с учетом возбуждения электронным ударом, химических реакций (константа k_{ij} , теплота реакции ΔQ_{jj}), а также VT -релаксации записывалась в виде [6]

$$\begin{aligned}
 \frac{d(n_i \epsilon_{vi})}{dt} &= k_{ev}^i n_e n_i h\omega_i \Theta \left(J_v^i - \int_0^t k_{ev}^i n_e h\omega_i dt \right) - \\
 &- \sum_i k_{vi}^{i,j} (T_0) n_i n_j (\epsilon_{vi} - \epsilon_{vi}^0) - \\
 &- \sum_j k_{ij} (T_{vi}, T_{vj}, T_0) n_i n_j \left(\frac{E_a^{ij}}{\alpha_{ij}} \right) \times \Theta(\alpha T_{vi} - T_0).
 \end{aligned} \tag{17}$$

Здесь ϵ_{vi} — средняя колебательная энергия i -го сорта молекул, J_v^i — удельный энерговклад в колебательные степени свободы в расчете на одну молекулу, $\epsilon_{vi}^0 = \epsilon_{vi}(T_{vi} = T_0)$, индекс j нумерует все химические компоненты, присутствующие в системе. По сравнению с работой [1] уравнения баланса колебательной энергии расширялись за счет введения дополнительных слагаемых, описывающих VT -релаксацию колебательной энергии молекул азота N_2^* и химические реакции колебательно-возбужденных молекул азота в основном электронном состоянии, также учитывался межмолекулярный VV' -обмен колебательной энергией молекул N_2^* с молекулами H_2O и CO_2 .

В расчет вводились следующие параметры плазмы: $T_e = 1$ эВ, $T_0 = 700$ К, $n_e/n_0 \sim 5 \cdot 10^{-6}$. Парциальное давление CO составляло 50, давление O_2 — 10, паров воды H_2O — 10 и азота N_2 — 450 мм рт. ст.

В представленной работе, как и в работе [1], время рассмотрения процессов ограничивали средним временем нахождения газа в реакционной камере при протокe.

При проведении расчетов предполагалось получить информацию о поведении компонент смеси в ходе плазмохимических процессов, времени протекания процесса окисления t_s , которое определялось по завершению процесса окисления CO в системе (разность концентраций CO на предпоследнем и последнем шагах не более 0,1%), а также о степени конверсии CO — α_{CO} .

Результаты проведенной работы по моделированию процессов окисления CO в плазмохимических системах CO—O₂—H₂O—N₂ показали, что учёт колебательного возбуждения молекул азота N₂ в неравновесной плазме ($T_e=1$ эВ, $T_0=700$ К, $n_e/n_0 \sim 5 \cdot 10^{-6}$) приводит к направлению реакций по каналу окисления окиси углерода CO и обеспечивает даже в случае недостатка кислорода степень конверсии $\alpha_{CO}=60\%$. Время протекания процесса окисления t_s получилось равным приблизительно 260 мс, что почти на порядок больше, чем в работе [1], где молекулы азота N₂ участвовали в плазмохимических процессах только как третья частица в химических тримолекулярных реакциях. Увеличение времени t_s , полученное в данной работе, может быть связано с влиянием межмолекулярного VV'-обмена колебательной энергией (4) молекул N₂* с молекулами CO₂, присутствующими в системе. Процесс (4), как было указано выше, поставляет в систему молекулы CO₂*, участвующие в обратных реакциях (6), (7). В связи с тем что молекулы N₂ характеризуются очень низкой скоростью колебательно-поступательной VT-релаксации, роль процесса (4) возрастает.

Расчеты показали, что использование неравновесной плазмы ($T_e=1$ эВ, $T_0=700$ К, $n_e/n_0 \sim 5 \cdot 10^{-6}$) при моделировании процессов окисления окиси углерода с учетом колебательного возбуждения молекул азота не снижает степени окисления CO при диссоциации воды, но приводит к увеличению на порядок времени протекания процесса окисления CO. При этом парциальное давление оксида азота NO составляло величину $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., выход NO₂ — $6 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Таким образом, учёт колебательного возбуждения молекулы азота в плазме не приводит к образованию существенного количества оксидов и диоксидов азота NO, NO₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузовников А. А., Пономарева А. В., Свиридкина В. С. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. № 3. С. 19 (Moscow University Phys. Bull. 1995. N 3).
2. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М., 1984.
3. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. М., 1970.
4. Бримблкомб П. Состав и химия атмосферы. М., 1988.
5. Животов В. К., Русанов В. Д., Фридман А. А. Диагностика неравновесной химически активной плазмы. М., 1985.
6. Левицкий А. А., Мачерет С. О., Фридман А. А. // Химические реакции в неравновесной плазме. М., 1983. С. 5.
7. Левицкий А. А., Мачерет С. О., Полак Л. С. // Химия высоких энергий. 1983. 17. С. 625.