

А.И. Пушкарев
Г.Е. Ремнев



ПРИКЛАДНАЯ ПЛАЗМО- ХИМИЯ



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев

ПРИКЛАДНАЯ ПЛАЗМОХИМИЯ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство Томского политехнического университета

2011



УДК 544.54; 544.55

ББК

С00

Пушкарев А.И.

Прикладная плазмохимия: учебное пособие / А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 258 с.

В пособии изложены физико-технические аспекты плазмохимии. Рассмотрены общие понятия физики плазмы и химической кинетики, методы и устройства генерации неравновесной плазмы. Приведены конкретные применения низкотемпературной плазмы в химическом производстве: синтез и разложение неорганических соединений, синтез нанодисперсных материалов, конверсия углеводородных газов, синтез водорода и углеродных надмолекулярных кластеров (фуллеренов), обработка мембран и полимерных покрытий и др.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Физика и техника низкотемпературной плазмы, плазмохимия и плазменная технология» направления 140200 "Электроэнергетика".

УДК 544.54; 544.55

ББК

Рецензенты:

Доктор физ.-мат. наук, профессор ТГУ А.П. Коханенко

Кандидат химических наук, лауреат Государственной премии А.Б. Гильман

© ГОУ ВПО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», 2011

© Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., 2011

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2011



ПРЕДИСЛОВИЕ

Плазмохимические технологии широко применяются в мировой практике: в много-тоннажной химии, при получении порошкообразных материалов, осаждении покрытий, в полупроводниковой микроэлектронике, при решении экологических задач, в научных исследованиях и т.д. В России и за рубежом опубликовано много статей и докладов на конференциях, посвященных применению низкотемпературной плазмы для проведения газофазных химических процессов. Наиболее полно эти материалы обобщены в монографии «Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. - М.: Наука, 1984 г.». Физика химически активной плазмы - научное направление, интенсивно развивающееся в настоящее время. За последние 25 лет получены новые прикладные и фундаментальные результаты, расширяющие области практического применения плазмохимических процессов.

В учебном пособии основное внимание уделено плазмохимическим процессам, в которых неравновесное возбуждение внутренних степеней свободы реагирующих молекул вносит определяющее влияние в кинетику химических реакций. Показано, что для инициирования химических реакций наиболее эффективно неравновесное возбуждение колебательных степеней свободы молекул. Протекающие в таких условиях плазмохимические процессы имеют ряд преимуществ, позволяющие при их использовании в традиционных производствах снизить энергозатраты и увеличить производительность. К ним относится организация плазмо-каталитических процессов, протекающих при возбуждении газо-фазных смесей импульсным источником плазмы. Условия, реализуемые при импульсном возбуждении газовых смесей, также благоприятны для организации цепных химических процессов.

В предлагаемом издании обобщены результаты современных экспериментальных исследований газофазных процессов в условиях низкотемпературной плазмы. В основу учебного пособия легли новейшие достижения в области прикладной плазмохимии, полученные в российских и зарубежных лабораториях за последние 10-15 лет.

Во введении рассмотрены преимущества неравновесных плазмохимических процессов по сравнению с традиционными (термодинамически равновесными или квазиравновесными) химическими процессами, кинетика которых описывается уравнением Аррениуса, а распределение энергии по степеням свободы - уравнением Больцмана.

В первой главе учебного пособия рассмотрены общие понятия физики плазмы (определение плазмы, радиус Дебая, идеальность плазмы и др.) и химической кинетики (скорость и порядок реакции, константа скорости, уравнение Аррениуса и др.). Рассмотрены виды внутренней энергии молекул в основном электронном состоянии, основные закономерности неравновесного возбуждения молекул. Показано, что для инициирования химических реакций наиболее эффективно неравновесное возбуждение колебательных степеней свободы молекул. Рассмотрены физические и химические процессы, со-



проводящиеся высокой колебательной неравновесностью продуктов реакции, в том числе возбуждение молекул электронным ударом.

Во второй главе учебного пособия рассмотрены цепные газофазные процессы, протекающие при внешнем воздействии на реакционную смесь газов. За последние 30-40 лет в России и за рубежом были выполнены обширные исследования газофазных химических процессов, инициируемых импульсным электронным пучком. Обнаружено, что при его воздействии на газофазную среду, в отличие от других методов создания низкотемпературной плазмы, формируются условия, благоприятные для протекания цепных процессов. При достаточной длине цепи электрофизическая установка обеспечивает незначительную часть полных затрат энергии на химический процесс. Основным источником энергии в этом случае – тепловая энергия исходного реакционного газа или энергия экзотермических элементарных химических реакций цепного процесса (например, реакции окисления или полимеризации). Это позволяет значительно снизить энергозатраты электрофизической установки. Проведение химического процесса при температуре ниже равновесной позволяет синтезировать соединения, неустойчивые при более высоких температурах или селективность синтеза которых при высоких температурах низка. Снижение температуры цепного химического процесса при радиационном воздействии аналогично каталитическому эффекту. Но цепной процесс может протекать полностью в газовой фазе, что значительно увеличивает скорость реакции по сравнению с гетерофазным каталитическим процессом. Перечисленные особенности протекания цепных химических процессов в условиях воздействия плазмы показывают перспективность их применения в крупнотоннажном химическом производстве. Высокую скорость реакции, необходимую для промышленных технологий, обеспечивают разветвленные цепные процессы. Но их существенный недостаток связан с взрывным протеканием процесса, что значительно повышает производственную опасность. Данный недостаток устраняется инициированием цепного процесса при внешнем воздействии вне области самовоспламенения.

Преимущества импульсного электронного пучка для инициирования цепных процессов показаны при анализе работ по воспламенению стехиометрической кислород-водородной смеси лазерным и ионизирующим излучением, другими методами внешнего воздействия. В книге изложены результаты экспериментального исследования основных параметров (период индукции, пределы воспламенения, степень выгорания и др.) цепного разветвленного процесса окисления водорода при инициировании воспламенения импульсным электронным пучком. Представлены результаты экспериментального исследования кинетики процесса окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом при воздействии импульсного электронного пучка на смесь в замкнутом стальном реакторе. Рассмотрены особенности цепных процессов пиролиза и окисления метана при низком давлении в условиях воздействия оптическим и ионизирующим излучением. Область низких давлений газофазной смеси соответствует оптимальному режиму газового разряда, близкому к объемному разряду. Выполненные экспериментальные исследования подтвердили основной вывод теоретического анализа – импульсное воздействие



электронным пучком приводит к значительному снижению температурного предела воспламенения смеси кислорода с водородом и сокращению периода индукции.

Кроме исследований при внешнем воздействии хорошо изученных (в равновесных условиях) цепных газофазных процессов, выполнен обзор результатов экспериментов с другими газофазными соединениями - разложение промышленных газов (SO_2 , CS_2 , NO , NO_2 и других), метана, разложение органических веществ (стирол и др.) при воздействии импульсного электронного пучка. Рассмотрены работы по разложению фторидных соединений (SF_6 , WF_6) и тетрахлорида кремния в плазме импульсного электронного пучка. Анализ показал, что во многих случаях энергозатраты электронного пучка на разложение одной молекулы газа ниже ее энергии диссоциации. Полученные результаты авторы работ объясняют с позиции организации цепных плазмохимических процессов под воздействием электронного пучка или каталитическим действием неравновесной плазмы, формируемой импульсным электронным пучком. Рассмотрены результаты экспериментов, в которых в качестве источника воздействия используется электрический разряд или импульсный электронный пучок. В этой главе приведены основные закономерности развития цепного процесса (на примере окисления водорода и метана, пиролиза метана) в неравновесных условиях и результаты их практического применения. Такая методика изложения материала позволяет показать практическую значимость фундаментальных исследований в области неравновесных газофазных процессов.

Предлагаемое издание является первым, в котором обобщены результаты экспериментальных исследований цепных газофазных процессов в условиях внешнего воздействия. Большинство исследований цепных газофазных процессов в неравновесных условиях выполнено российскими учеными, и они являются продолжением работ лауреата Нобелевской премии Семенова Н.Н.

В третьей главе учебного пособия рассмотрены методы и устройства генерации неравновесной плазмы (тлеющий разряд, дуговой разряд, ВЧ- и СВЧ- разряд, барьерный, стримерный, капиллярный и коронный разряды и др.). Основное внимание уделено методам, позволяющим формировать плазму в больших объемах при высоком давлении (объемные разряды атмосферного давления), что очень важно для практического использования в крупнотоннажном химическом производстве. Выполнен обзор методов и конкретных установок, разработанных отечественными и зарубежными учеными, который отражает современные тенденции развития этой отрасли науки и техники.

В четвертой главе учебного пособия рассмотрены конкретные применения низкотемпературной плазмы в химическом производстве: синтез и разложение неорганических соединений, плазмохимический синтез нанодисперсных материалов, каталитические плазмохимические процессы и др. Рассмотрен баланс энергии неравновесных плазмохимических процессов, энергозатраты, селективность и масштабируемость разработанных технологических процессов.

Использование цепных плазмохимических процессов для синтеза нанодисперсных оксидов является новым методом получения порошков с размером частиц менее 100 нм. В книге рассмотрены основные закономерности процесса синтеза (кинетика процесса,



баланс энергии и др.) и основные характеристики синтезированных оксидов (геометрический размер, морфология частиц, кристаллическая структура и химический состав). Выполнены исследования влияния режима синтеза (парциальный состав исходной реакционной смеси газов, общее начальное давление и др.) на характеристики синтезируемых порошков. В неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, из газофазной смеси кислорода, водорода и $TiCl_4$ получен кристаллический нанодисперсный TiO_2 . Полученные оксиды имеют однородный состав, а частицы - характерную форму с огранкой без внутренних полостей. Изменение состава исходной смеси позволяет изменять кристаллическую структуру, форму и размер частиц синтезированного TiO_2 . Отличительной особенностью нового метода синтеза нанодисперсного диоксида титана является существенное снижение температуры синтеза частиц с кристаллической структурой.

В пятой главе учебного пособия рассмотрены применения низкотемпературной плазмы в органической химии: конверсия углеводородных газов (метан, пропан, попутный газ) в высокомолекулярные соединения, синтез водорода и углеродных надмолекулярных кластеров (фуллеренов), обработка полимерных покрытий, кожи, меховых изделий и др.

Переработка природного и попутного углеводородного газа является наиболее важной задачей современной химии газов. В последние годы интенсивно исследуется конверсия метана в различных видах разрядов (дуговой разряд постоянного и переменного тока, импульсный разряд атмосферного давления, стримерный и коронный разряды и др.), а также при воздействии непрерывного и импульсного электронного пучка. Сравнение полученных результатов позволяет определить влияние неравновесных условий, реализуемых в импульсных разрядах, на энергозатраты, селективность синтеза и состав продуктов. В книге рассмотрены работы по плазменному пиролизу метана, плазмохимическому парциальному окислению метана, паровой и углекислотной конверсии метана в условиях газового разряда. Параметром, который наиболее важен для промышленного внедрения плазмохимической конверсии метана, являются энергозатраты на разложение метана. Показано, что только использование цепных процессов позволяет существенно снизить энергозатраты электрофизической установки на конверсию метана. В этом случае затраты энергии разряда на разложение метана не превышают 1 эВ/молек. Перспективным направлением плазмохимической конверсии метана является конверсия метана в смеси с водой. При этом энергозатраты скользящего разряда на разложение метана значительно ниже энергии C-H связи, энергии разложения метана и энтальпии процесса паровой конверсии метана в равновесных условиях. Выход водорода значительно превышает равновесные значения, и отношение H_2/CO составляет 5-10 при селективности синтеза водорода выше 90%.

В заключительной главе учебного пособия рассмотрены перспективные направления прикладной плазмохимии, основы которых разрабатываются в настоящее время отечественными и зарубежными учеными. Изложены плазмохимические процессы в кон-



денсированных средах, низкотемпературный крекинг углеводородов, процесс сажеобразования в неравновесных условиях.

В заключительном разделе учебного пособия приводятся вопросы по каждой главе для самостоятельной работы.

В конце пособия приводится список цитируемой и рекомендуемой литературы, которая позволит читателю получить более детальную информацию по интересующим вопросам.



ВВЕДЕНИЕ

Современное крупнотоннажное химическое производство, использующее традиционный подход – термическую активацию химических процессов, сталкивается с проблемой энергосбережения. Дальнейшее развитие промышленной базы влечет за собой наращивание объема отдельных производств, неоправданные затраты ресурсов для создания оборудования, истощение полезных ископаемых, металлов и топлива.

Естественным выходом из сложившейся ситуации, очевидно, должен быть переход на новые технологические решения в металлургии, химии, энергетике и ряде других отраслей. Качественные изменения возможны при резком повышении удельной производительности оборудования, т.е. производительности на единицу объема реакционной зоны. Для этого необходимо значительное увеличение температуры в зоне реакции, так как при этом химический процесс в рамках классической кинетики экспоненциально ускоряется в соответствии с законом Аррениуса. Нагрев реактора и реагентов до высоких температур требует также увеличения расхода энергоносителей, поэтому необходимы новые пути увеличения производительности и снижения удельных энергозатрат.

Совмещение реакционной зоны с газоразрядной позволяет локально нагревать реагенты до высоких температур без нагрева стенок реактора, что значительно сокращает непроизводительные потери энергии. Данные условия легко реализуются при возбуждении реагентной газовой смеси в дуговом разряде, непрерывным электронным пучком и др. При этом снижение барьера реакции достигается также за счет участия в реакции свободных радикалов и атомов, которые эффективно нарабатываются в газовых разрядах.

Следующий шаг по снижению энергозатрат на проведение химического процесса – использование неравновесных плазмохимических процессов, характеризующихся значительным превышением энергии на внутренних степенях свободы молекул по сравнению с термодинамически равновесным состоянием. В этом случае температура газа может не превышать 300-400К, что снижает потери энергии на нагрев стенок реактора, исходных компонент газовой смеси, а также облегчает закалку (стабилизацию) продуктов химического процесса.

В настоящее время плазмохимия является одним из перспективных направлений в физике низкотемпературной плазмы и химии высоких энергий. Преимущества плазмохимии как химической технологии нового типа определяются высоким уровнем энергии, вкладываемой в химическую систему. Это приводит к значительному увеличению скоростей химических превращений, уменьшению размеров реакторов, одностадийности многих процессов, снижению капитальных затрат на внедрение процессов и организацию производств, возможности переработки сырья, плохо поддающегося переработке традиционными методами, а также отходов различных производств с целью защиты окру-



жающей среды. В ряде случаев материалы, получаемые плазмохимическим способом, обладают уникальными физическими и химическими свойствами.

Особое место в плазмохимической технологии занимает применение неравновесной «холодной» плазмы, характеризующейся высоким уровнем энергии электронов и концентраций возбужденных и заряженных частиц при низкой температуре газа. Сочетание этих условий позволяет осуществить уникальные процессы синтеза ряда неорганических соединений (озон, фториды благородных металлов и т.д.), тонкого органического синтеза, полимеризации, модификации поверхности полимеров, натуральных веществ, металлов, диэлектриков, полупроводников и т. д. При этом возможно достижение высокой селективности процессов и чистоты продуктов.

Плазмохимическая обработка материалов холодной плазмой затрагивает лишь тонкий поверхностный слой, не изменяя физико-химических свойств основной массы изделия.

В обычных химических системах при достаточно низких температурах и высоких давлениях (равных или выше атмосферного), которые используются в классической химической технологии, скорости химических реакций много меньше скорости переходов между квантовыми уровнями. Поэтому вследствие быстрой физической релаксации устанавливается равновесное распределение по уровням, описываемое распределением Максвелла-Больцмана. В этих условиях выполняется большинство постулатов классической (аррениусовой) химической кинетики, основными величинами в которой являются суммарные коэффициенты (константы) скорости.

Переход к плазмохимической технологии означает переход к более высоким уровням температур, а следовательно, более высоким скоростям химических реакций. При этом во многих случаях скорости химических превращений сравниваются со скоростями переходов между уровнями и даже превышают их. Это приводит к нарушению равновесных распределений частиц по уровням, соответствующим различным внутренним степеням свободы, и по скоростям. Кроме того, плазмохимические системы, реализуемые в лабораторных и технологических установках, являются открытыми в термодинамическом смысле. В них происходит интенсивный тепло- и массообмен с окружающей средой и энергообмен с внешними полями (электрическим, полем излучения и т. д.), что приводит к созданию физической неравновесности — градиентов температур, отличию поступательных температур у различных частиц, нарушению распределения Максвелла - Больцмана по скоростям и уровням внутренних степеней свободы. Например, в плазме электрических разрядов при пониженных давлениях или высоких напряженностях электрического поля и малых степенях ионизации (в электрических дугах, тлеющем, высокочастотном и сверхвысокочастотном разрядах при давлениях ниже атмосферного, а также в коронном, барьерном и импульсном разрядах вплоть до атмосферного) средняя энергия электронов превышает средние энергии тяжелых частиц и функция распределения электронов по скоростям отличается от равновесной максвелловской. Наблюдаются неравновесные концентрации заряженных частиц и частиц, возбужденных по различным степеням свободы — вращательным, колебательным и электронным уровням.



Термины «плазмохимия», «плазмохимические реакции» и «плазмохимические процессы» были введены в отечественную научную литературу после опубликования монографии «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме» под ред. Л.С. Полака (М.: Наука, 1965). Они отражают тот факт, что объектом рассмотрения являются специфические химические объекты, особенность которых заключается в том, что химические реакции инициируются или протекают в плазме, причем физические и химические явления, как правило, не могут рассматриваться независимо. За более чем двухсотлетний период химия электрических разрядов прошла большой путь от феноменологического описания явлений до создания нового научного направления со своим аппаратом исследований, включающим теоретические и экспериментальные методики. Изучены механизмы многих плазмохимических реакций и, кроме теоретической плазмохимии, появились многочисленные применения плазмохимии для решения практических задач, объединяемые под названием «прикладная плазмохимия».

В первой главе учебного пособия рассмотрены общие понятия химической кинетики (скорость и порядок реакции, кинетическое уравнение, константа скорости, уравнение Аррениуса и др.). Представлены основные закономерности плазмохимических процессов. Рассмотрены виды внутренней энергии молекул в основном электронном состоянии, основные закономерности неравновесного возбуждения молекул. Показано, что для инициирования химических реакций наиболее эффективно неравновесное возбуждение колебательных степеней свободы молекул. Протекающие в таких условиях плазмохимические процессы имеют ряд преимуществ, позволяющие при их использовании в традиционных производствах снизить энергозатраты и увеличить производительность. Рассмотрены физические и химические процессы, сопровождающиеся высокой колебательной неравновесностью продуктов реакции, в том числе возбуждение молекул электронным ударом.

Во второй главе учебного пособия рассмотрены цепные газофазные процессы, протекающие при внешнем воздействии на реакционную смесь газов. Рассмотрены результаты экспериментов, в которых в качестве источника воздействия используется электрический разряд или импульсный электронный пучок. В этой главе приведены основные закономерности развития цепного процесса (на примере окисления водорода и метана, пиролиза метана) в неравновесных условиях и результаты их практического применения. Такая методика изложения материала позволяет показать практическую значимость фундаментальных исследований в области неравновесных газофазных процессов.

Открывшиеся в 90-е годы значительные перспективы использования уникальных физических, химических, механических и биологических свойств наноразмерных частиц и материалов на их основе позволили признать их применение новой «ключевой» технологией XXI века, сравнимой по значимости с уже развитыми ранее компьютерной, информационной и биотехнологиями. Основную часть применяемых наночастиц составляют оксиды. В третьей главе учебного пособия рассмотрен плазмохимический синтез нанодисперсных частиц на примере нанодисперсного диоксида титана. Рассмотрены основ-



ные закономерности процесса синтеза (кинетика процесса, баланс энергии и др.) и основные характеристики синтезированных оксидов (геометрический размер, морфология частиц, кристаллическая структура и химический состав). В третьей главе рассмотрены также свойства и плазмохимические методы синтеза новой аллотропной формы углерода – фуллеренов и нанотрубок.

Переработка природного и попутного углеводородного газа является наиболее важной задачей современной химии газов. В четвертой главе учебного пособия рассмотрены применения низкотемпературной плазмы в органической химии: конверсия углеводородных газов (метан, пропан, попутный газ) в высокомолекулярные соединения, синтез водорода. Рассмотрена конверсия метана в различных видах разрядов (дуговой разряд постоянного и переменного тока, импульсный разряд атмосферного давления, стримерный и коронный разряды и др.), а также при воздействии непрерывного и импульсного электронного пучка. Сравнение полученных результатов позволяет определить влияние неравновесных условий, реализуемых в плазме, на энергозатраты, селективность синтеза и состав продуктов. В книге рассмотрены работы по плазменному пиролизу метана, плазмохимическому парциальному окислению метана, паровой и уголекислотной конверсии метана в условиях газового разряда. Параметром, который наиболее важен для промышленного внедрения плазмохимической конверсии метана, являются энергозатраты на разложение метана. Показано, что только использование цепных процессов позволяет существенно снизить энергозатраты электрофизической установки на конверсию метана. В этом случае затраты энергии разряда на разложение метана не превышают 1 эВ/молек (1.2 кВт·час/м³).

В пятой главе рассмотрены конкретные применения низкотемпературной плазмы в химическом производстве: синтез и разложение неорганических соединений, обработка полимерных покрытий, переработка и утилизация отходов жизнедеятельности человека.

В заключительной главе учебного пособия рассмотрены перспективные направления прикладной плазмохимии, основы которых разрабатываются в настоящее время отечественными и зарубежными учеными. Изложены плазмохимические процессы в конденсированных средах, низкотемпературный крекинг углеводородов, процесс сажеобразования в неравновесных условиях.

В заключительном разделе учебного пособия приводятся вопросы-задания по каждой главе, упражнения и задачи для самостоятельной работы.

В конце пособия приводится список цитируемой и рекомендуемой литературы, которая позволит читателю получить более детальную информацию по интересующим вопросам.

В учебном пособии приведено подробное описание плазмохимических установок, разработанных отечественными и зарубежными учеными. Оно отражает современные тенденции развития этой отрасли науки и техники. Основное внимание уделено методам, позволяющим формировать плазму в больших объемах при высоком давлении (объемные разряды атмосферного давления), что очень важно для практического использования в крупнотоннажном химическом производстве.



ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В настоящее время плазмохимия является одним из перспективных направлений в физике низкотемпературной плазмы и химии высоких энергий. Плазмохимия, возникшая на стыке физики и химии, пользуется собственным подходом к анализу физико-химических процессов. Такой подход дает неравновесная химическая кинетика.

Предмет исследования химической кинетики — химические реакции. Химическая кинетика рассматривает превращение одних веществ в другие как процесс, протекающий во времени по определенному механизму. Химическая кинетика изучает закономерности протекания химической реакции во времени, устанавливает эмпирическую связь между скоростью химической реакции и условиями ее проведения (концентрацией реагентов, температурой, фазовым состоянием, давлением и т. д.), выявляет факторы, влияющие на скорость процесса (нейтральные ионы, инициаторы, ингибиторы и т. д.). Конечный результат таких исследований - количественные эмпирические зависимости между скоростью химического процесса и условиями его проведения и количественное математическое описание химической реакции как процесса, протекающего во времени. При решении этой задачи кинетика опирается на современные методы анализа соединений — химические и физико-химические. Полученные результаты служат, в частности, основой для химической технологии при разработке оптимального режима процесса.

1.1. Основные понятия химической кинетики

Для полного описания химических превращений в смеси исходных веществ достаточно знать состав и концентрацию исходных веществ, набор и скорости элементарных химических реакций.

1.1.1. Скорость химической реакции

Скорость химической реакции определяется как изменение молярной концентрации одного из реагирующих веществ за единицу времени. Скорость химической реакции - величина всегда положительная. Например, для реакции:



скорость химической реакции равна:

$$v = \frac{dC_C}{dt} = -\frac{dC_A}{dt},$$

где C_A , C_C – концентрации исходного вещества А и конечного продукта С соответственно.



Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации, температуры, присутствия катализаторов, а также от некоторых других факторов (например, от измельчения - для твердых веществ, от

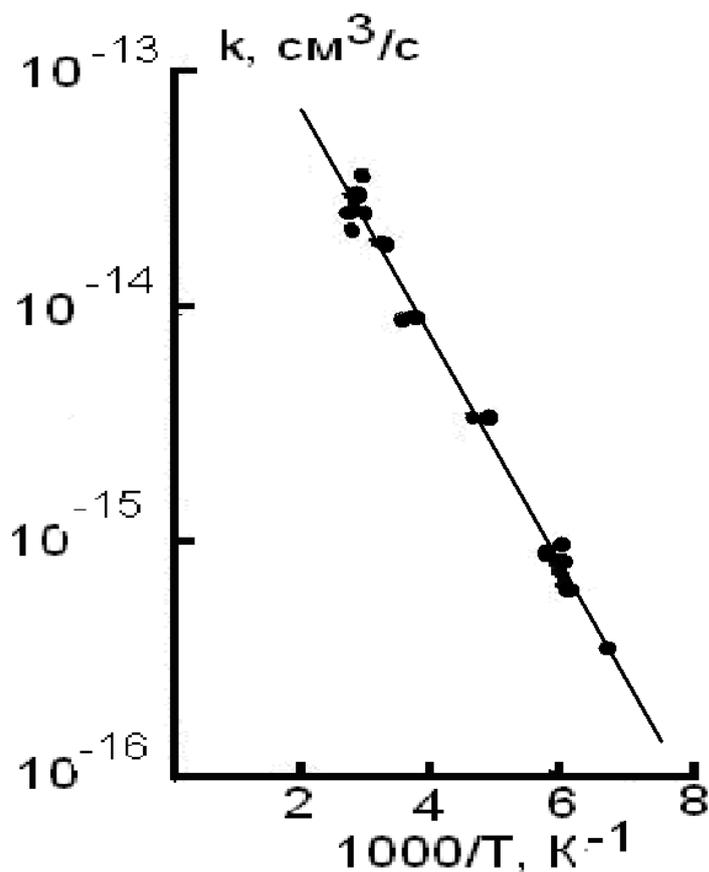


Рис. 1. Температурная зависимость константы скорости реакции

Инициирование химической реакции требует затрат энергии на преодоление активационного порога реакции. Эта энергия расходуется на разложение исходного продукта или одной из компонент исходной смеси на реакционно-способные радикалы. Для этой цели используются разнообразные физические и химические процессы.

Термический нагрев реакгентной газовой смеси является широко используемым способом преодоления активационного барьера химической реакции. Обладая рядом преимуществ (простота реализации, универсальность и др.), он имеет очень низкий коэффициент использования энергии. При нагреве газовой смеси, кроме энергии на диссоциацию исходной молекулы, необходимы затраты энергии на нагрев других компонент реакгентной смеси газов, химического реактора. Например, при термодиссоциации молекулы фтора необходим нагрев газа до температуры выше 700°C . Соответственно, энергия, затраченная на образование атома фтора, составляет 54.6 эВ [1]. Но энергия связи молекулы F_2 составляет всего 1.4 эВ [2]. В процессах термодиссоциации многоатомных молекул коэффициент использования энергии еще ниже, так как они обладают высокой теплоемкостью.



1.1.3. Порядок реакции

Минимальное число молекул, участвующих в элементарном химическом процессе, определяет молекулярность реакции. По молекулярности элементарные химические реакции делятся на мономолекулярные ($A \rightarrow$); бимолекулярные ($A + B \rightarrow$) и тримолекулярные. Если реакция протекает последовательно через несколько гомогенных или гетерогенных элементарных стадий, то суммарная скорость всего процесса определяется самой медленной его частью, а молекулярность заменяется порядком реакции – формальным показателем при концентрации реагирующих веществ. Поэтому весь процесс в целом лучше характеризует **порядок реакции**. Молекулярность и порядок реакции совпадают только для элементарных стадий, хотя и не всегда. Так, при избытке одного из компонентов элементарной реакции $A + B$ ($A \gg B$) скорость реакции будет практически зависеть от изменения концентрации вещества B ($A = \text{const}$), поэтому порядок бимолекулярной реакции понижается до первого. Аналогично тому, что скорость реакции может характеризоваться по любому веществу, участвующему в реакции, для реакции $aA + bB \rightarrow$ кинетические уравнения по веществу A и веществу B :

$$v_A = kC_a^x \text{ и } v_B = kC_b^y$$

а общее кинетическое уравнение

$$v_A = kC_a^x \text{ и } v_B = kC_b^y = kC^z$$

Здесь $z = x + y$ – общий порядок реакции.

1.1.4. Распределение Максвелла

Молекулы газа вследствие теплового движения испытывают многочисленные соударения друг с другом. При каждом соударении скорости молекул изменяются как по величине, так и по направлению. В результате в сосуде, содержащем большое число молекул, устанавливается некоторое статистическое распределение молекул по скоростям, зависящее только от температуры T . При этом все направления векторов скоростей молекул оказываются равноправными (равновероятными), а величины скоростей подчиняются определенной закономерности. Распределение молекул газа по величине скоростей называется распределением Максвелла:

$$F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m_0}{2\pi \cdot kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

На Рис. 2 показано распределение молекул метана по скоростям в равновесных условиях. Распределение Максвелла является частным случаем распределения Больцмана, которое описывает распределение по энергиям частиц (атомов, молекул) газа в условиях термодинамического равновесия. В распределении Больцмана учитывается полная энергия частицы. Оно было открыто в 1868 - 1871 гг. австрийским физиком Л. Больцманом.



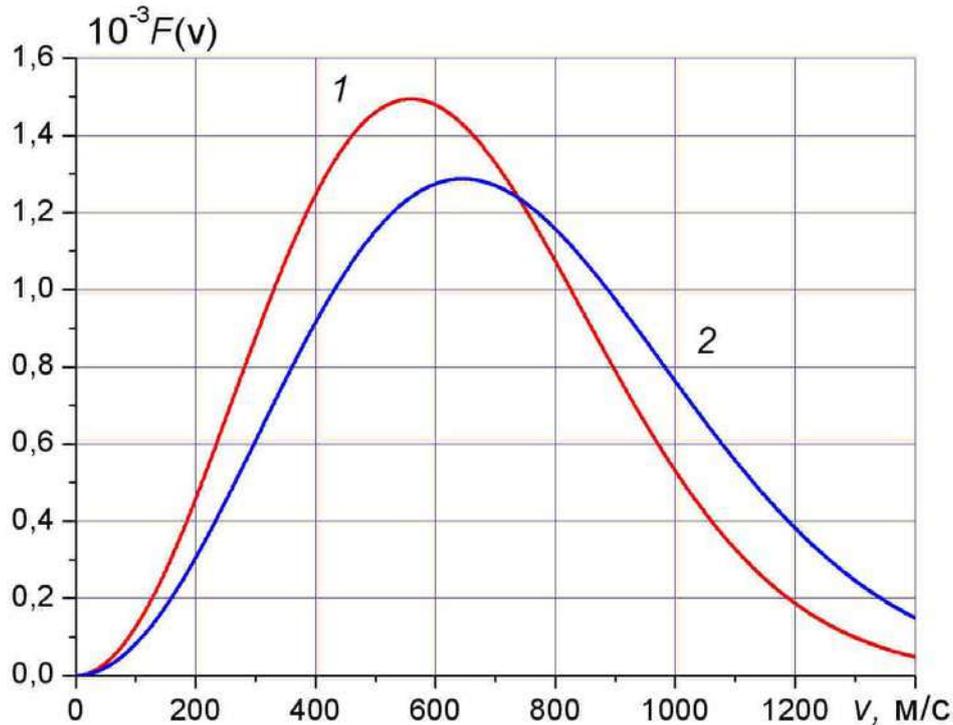


Рис. 2. График распределения молекул метана по скоростям (функция Максвелла) при температуре 300 (1) и 400 К (2).

Число частиц n_i с полной энергией E_i равно:

$$n_i = A \sigma_i e^{-E_i/kT}$$

где σ_i - статистический вес (число возможных состояний частицы с энергией E_i).

Постоянная A находится из условия, что сумма n_i по всем возможным значениям i равна заданному полному числу частиц N в системе (условие нормировки):

$$\sum_i n_i = N$$

В общем случае полная энергия частицы (молекулы или атома) E_i состоит из кинетической энергии $E_{i,кин}$, её внутренней энергии $E_{i,вн}$ и потенциальной энергии $E_{i,пот}$ во внешнем поле, зависящей от положения частицы в пространстве:

$$E_i = E_{i,кин} + E_{i,вн} + E_{i,пот}$$

1.1.5. Внутренняя энергия молекулы

Распределение Больцмана отражает распределение подводимой энергии по атомам или молекулам газа даже в случае нарушения термодинамического равновесия. Многие элементарные процессы в плазме, например ионизация, возбуждение внутрен-



них степеней свободы, носят пороговый характер. Кроме того, существует распределение энергии по разным степеням свободы каждой молекулы.

Внутренняя энергия любой молекулы (в основном электронном состоянии) распределяется по разным степеням свободы - на колебания атомов многоатомных молекул относительно друг друга и на вращение молекулы. На каждую степень свободы вращательного движения приходится средняя энергия $0.5 \cdot kT$. На колебательные степени свободы молекул приходится вдвое большая энергия, равная kT . Связано это с тем, что в колеблющейся системе имеется сразу два резервуара энергии, соответствующих потенциальной и кинетической энергиям. Во всех остальных случаях - по одному (кинетическая энергия в поступательном и вращательном движениях, потенциальная - в электронном возбуждении). Энергозапас различных форм движения молекул приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Вид движения	Энергозапас, E	Энергия активации, эВ
Поступательное движение молекулы	$3/2 kT$,	0
Вращательное движение молекулы	$3/2 kT$, кроме двухатомных молекул, для которых $E_r = kT$,	< 0.01
Колебательные движения атомов в молекуле	$kT \cdot n$, $n = 1$ для 2-х атомных молекул, $n = 3$ для 3-х атомных молекул	0.1-0.2

Диссоциация молекулы происходит в том случае, когда энергия на колебательных уровнях превышает определенную величину. При этом колебания атомов молекулы относительно друг друга вызывают увеличение межатомного расстояния до величины, на которой сила внутримолекулярных связей становится малой, что ведет к развалу молекулы. Поступательное движение молекулы или ее вращение не приводит к диссоциации (при отсутствии столкновений с другими молекулами или стенкой реактора), поэтому энергия поступательного и вращательного движения является непроизводительной с точки зрения инициирования химических реакций.

Характерные температуры возбуждения колебаний обычно составляют несколько тысяч градусов (энергия активации 0.1 - 0.2 эВ). Поэтому при комнатной температуре колебания возбуждены слабо. При более высоких температурах колебания, наоборот, вносят основной вклад в теплоемкость, поскольку на каждую колебательную степень свободы приходится kT энергии. На Рис. 3 приведена зависимость теплоемкости метана от температуры.



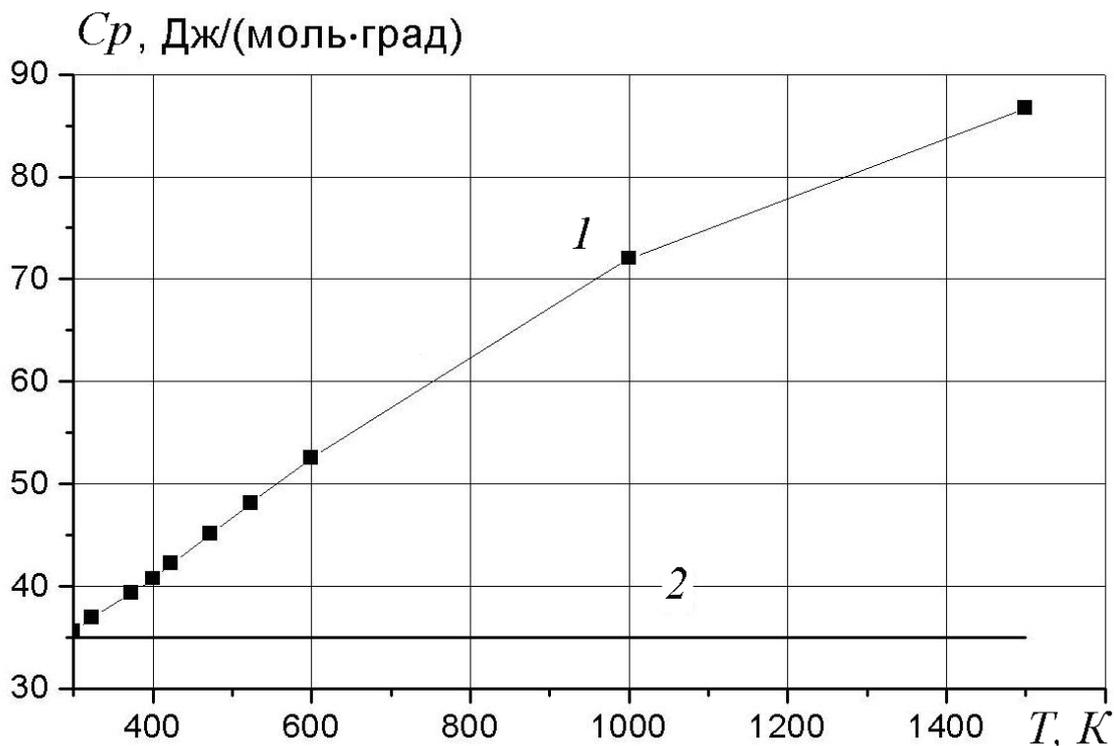


Рис. 3. Зависимость теплоемкости метана от температуры: 1- экспериментальные значения [3], 2 – расчетная суммарная теплоемкость поступательных и вращательных степеней свободы молекулы метана.

Теплоемкость (емкость энергии) молекулярного газа отражает распределение подводимой тепловой энергии по разным видам движения атомов в молекуле. При температуре ниже 400К теплоемкость газа незначительно превышает теплоемкость поступательного и вращательного движения молекул метана. Колебательные движения атомов молекулы начинают давать заметный вклад в теплоемкость только при нагреве газа до температуры выше 600К. При температуре 1000К энерговклад в газ достигает 72 кДж/моль и сравнивается с энтальпией образования метана ($\Delta H_{298}^0 = 74.8$ кДж/моль).

1.2. Объект и основные особенности плазмохимии

Объектом плазмохимии является низкотемпературная плазма в молекулярных газах. Энергия электронов в такой плазме меньше порога ионизации атомов и молекул ($kT < E_{\text{и}} \approx 20\text{-}30$ эВ), диссипация их энергии идет путем передачи энергии на внутренние степени молекул, что позволяет электронам эффективно инициировать химические превращения. В случае плазмы, образованной электронными пучками, в плазмохимии играют роль только низкоэнергетические электроны (по сравнению с энергией электронов пучка), образованные в результате формирования каскада вторичных электронов.

Объектом изучения плазмохимии как научной дисциплины является исследование взаимосвязи физических и химических явлений при протекании химических реакций в



плазме, возможности использования плазмы для решения различных задач прикладной химии. Как следствие, появилось условное разделение на теоретическую и прикладную плазмохимию. Часто при описании соответствующих явлений используется и эквивалентный термин "химия плазмы".

Диапазон экспериментально получаемых параметров плазмы в плазмохимических устройствах велик: степень ионизации изменяется от 10^{-8} до величин порядка единицы, средние энергии лежат в пределах 0.01 до 10 эВ. Абсолютные значения концентрации заряженных частиц изменяются от 10^8 до 10^{18} см⁻³, причем диапазон $10^8 - 10^{13}$ см⁻³ обычно соответствует плазме пониженного давления ($10^{-5} - 100$ Тор), а большие концентрации, как правило, достигаются в плазме при атмосферном давлении. Различие средних энергий тяжелых частиц и электронов достигает порядков величины при пониженных давлениях и уменьшается или практически отсутствует при атмосферном давлении.

Плазмохимия изучает кинетику и механизм химических превращений и физико-химических процессов в низкотемпературной плазме. Следует подчеркнуть, что в плазмохимии под термином «плазма» понимают вещество, содержащее не только заряженные частицы, но и молекулы в основном электронном состоянии, имеющие избыточную (неравновесную) внутреннюю энергию.

В плазмохимии особенно важно разделение низкотемпературной плазмы на квазиравновесную, которая существует при давлениях порядка атмосферного и выше и характеризуется общей для всех частиц температурой, и неравновесную, в которой температура свободных электронов значительно превышает температуру тяжелых частиц (молекул, ионов). Это разделение связано с тем, что кинетические закономерности квазиравновесных плазмохимических процессов определяются только высокой температурой взаимодействующих частиц, тогда как специфика неравновесных плазмохимических процессов обусловлена большим вкладом неравновесного распределения внутренней энергии молекул в их химическую активность.

Низкотемпературной принято считать плазму с температурой 10^3-10^5 К и степенью ионизации $10^{-6}-0.1$, получаемую в электродуговых, высокочастотных и СВЧ газовых разрядах, в ударных трубах, установках адиабатического сжатия и другими способами.

1.2.1. Квазиравновесные плазмохимические процессы

Квазиравновесной называется плазма, состояние всех частиц которой (распределение по скоростям и внутренним состояниям) с хорошей степенью точности описывается распределением Максвелла-Больцмана с единой температурой. В равновесной плазме это выполняется строго. Такое распределение часто называется равновесным распределением. В этом случае состав плазмы (концентрации ионов, электронов, атомов, радикалов и т.д.) является равновесным и определяется, кроме начальных условий, единственным параметром - температурой T , которая одинакова у всех частиц. Как правило, квазиравновесная плазма образуется при давлениях, близких к атмосферному. Поскольку в газоразрядной плазме энергия от внешнего источника поступает к тяжелой компоненте через электроны, то полного равновесия в такой системе быть не может и



для обеспечения потока энергии в газ энергия (температура) электронов всегда больше температуры тяжелых частиц (в отличие, например, от плазмы, создаваемой в установках адиабатического сжатия). Плазмохимические процессы, проводимые в таких условиях, определяются как квазиравновесные процессы.

Несмотря на равновесный характер протекания физических и химических процессов, в практически реализуемой плазме в области температур 3000 - 5000 К химические реакции протекают со столь высокими скоростями, что их характерные времена становятся одного порядка с характерными временами процессов тепло - и массопереноса. В результате процессы могут переходить из кинетической области протекания в диффузионную. Механизмы реакций претерпевают значительные изменения; в частности, могут играть существенную роль реакции с участием стенок реактора. Плазму в этом случае рассматривают лишь как эффективный энергоноситель.

Анализ кинетики равновесных плазмохимических процессов проводят с учетом газодинамических особенностей течения реагирующей смеси в реакторе, тепло - и массообмена в условиях интенсивной турбулентности и при наличии возвратных течений в канале реактора. В тех случаях, когда целевой продукт процесса находится в области равновесного протекания реакции, при исследовании процесса может оказаться достаточным применение термодинамического анализа. Классический пример подобного процесса - фиксация атмосферного азота и синтез ацетилена в электродуговых плазмотронах.

1.2.2. Неравновесные плазмохимические процессы

Выше было показано, что при термодинамическом равновесии подводимая энергия используется для инициирования химических превращений очень неэффективно. Существует широкое распределение полной энергии молекул и широкое распределение внутренней энергии молекулы.

Принципиально другая ситуация соответствует инициированию химических превращений в плазме. Энергия электрического поля газового разряда передается электронам, которые отдают ее другим частицам плазмы при столкновениях. При упругих столкновениях вследствие малой массы электронов эффективность передачи энергии электрона в кинетическую энергию тяжелых частиц невелика и пропорциональна отношению массы электрона к массе молекулы, т. е. не превышает 0.05% для атома водорода.

Поэтому основная часть энергии электронов передается на внутренние степени свободы молекул, создавая неравновесное распределение подводимой энергии. В свою очередь, ионы и возбужденные частицы (особенно в метастабильных электронных состояниях) могут оказывать определяющее влияние на механизм и кинетику плазмохимических реакций. Скорости реакций с участием возбужденных частиц, ионов и радикалов значительно превышают скорости образования этих частиц, поэтому суммарная скорость химических превращений лимитируется именно стадией образования.

Низкотемпературная плазма ограничена твердыми стенками сосуда, в котором она генерируется, и при пониженных давлениях характерные времена диффузии частиц к стенкам сосуда сближаются с характерными временами химических реакций. В резуль-



тате роль гетерогенных (на стенках) физико-химических процессов возрастает в такой мере, что их необходимо учитывать при анализе механизмов и кинетики плазмохимических реакций.

В неравновесной плазме распределения частиц по скоростям и внутренним состояниям отличаются, в общем случае, от распределений Максвелла-Больцмана. В данной ситуации условно используют набор равновесных распределений Больцмана с разной температурой для разных частиц и состояний. Внутренние состояния частиц разделяют на вращательные, колебательные, электронные, заселенности которых описываются равновесными распределениями Больцмана с температурами T_r , T_v , T_e , соответственно. Если распределения электронов по скоростям является максвелловским с температурой T_e , а распределение атомов и молекул по скоростям (поступательная степень свободы) тоже максвелловское с температурой T_g (газовой температурой), то в общем случае для неравновесной плазмы:

$$T_g \neq T_r \neq T_v \neq T_e$$

Обычно такая ситуация наблюдается в плазме при пониженных давлениях (менее 100 Тор). Часто бывает, что $T_g \approx T_r < T_v < T_e$, причем, если T_g и T_r близки к комнатной температуре (300К), то температура электронов соответствует средней энергии в несколько электронвольт (1эВ=11600К). Неравновесность является следствием термодинамической "открытости" системы. Плазмохимические процессы, проводимые в таких условиях, определяются, как неравновесные процессы.

1.2.3. Специфические особенности плазмохимических реакций

В отличие от традиционных химических процессов, плазмохимические реакции проводятся в системах открытых в термодинамическом смысле и для получения плазмы необходимы внешние источники энергии, часть которой расходуется на осуществление или инициирование химических процессов. Это же объясняет и существенную неравновесность, наблюдаемую и используемую во многих плазмохимических процессах.

Кроме того, плазмохимические системы характеризуются большой плотностью энергии, а присутствие большого числа реакционно-способных частиц ведет к многоканальности плазмохимических процессов. Один и тот же суммарный процесс в зависимости от параметров плазмы (давление, степень ионизации, удельный энерговклад и т.д.) может происходить принципиально различными путями. Применительно к задачам прикладной плазмохимии это проявляется в необходимости поиска механизмов, идущих с большей эффективностью, а также условий (тип разряда, давление, энерговклад), в которых эти механизмы реализуются.

Классическая (равновесная) химическая кинетика оперирует понятием константы скорости химической реакции, определяемой уравнением Аррениуса:

$$k = A(T) \exp(-E_a / kT)$$



где E_a - характерная величина энергетического барьера реакции (энергия активации), T - температура системы.

Это выражение справедливо для термодинамически равновесных условий:

- сохранение равновесных условий при протекании химической реакции
- для адиабатических (медленных) столкновений
- при возможности рассмотрения соударений молекул в модели твердых шаров.

Невыполнение хотя бы одного из этих условий, а как следует из проведенного выше рассмотрения - в плазмохимии это так, ведет к невозможности использования этого выражения для описания химических реакций в плазме.

В плазме характерные времена различных физических и химических процессов сближаются и поэтому их нельзя рассматривать независимо, как это делается в классической химической кинетике. Из этого следует, что при рассмотрении химических процессов в плазме нельзя пользоваться только химическими представлениями, равно как и при анализе физических процессов нельзя не рассматривать химические явления. Так, химическая активность плазмы во многом определяется процессом передачи энергии от внешнего источника на внутренние степени свободы тяжелых частиц. Этот процесс зависит от характеристик электронной компоненты плазмы, а именно, функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) и их концентрации. Эти характеристики определяют, например, скорость образования атомов и радикалов и, соответственно, скорость образования продуктов. С другой стороны, ФРЭЭ зависит от напряженности электрического поля в плазме и каналов потерь энергии электронами в столкновениях с тяжелыми частицами. Последние зависят от состава плазмы. Напряженность электрического поля в плазме самостоятельных разрядов определяется уравнением баланса заряженных частиц, т.е. вновь химическим составом газовой среды через механизм ионизации и ионный состав плазмы. Из этого видно, что физические и химические явления самосогласованы, т.е. изменение любого из параметров плазмы (в число которых включены и химические характеристики) ведет к изменению остальных.

Роль возбужденных частиц в протекании физико-химических процессов в плазме может быть продемонстрирована на примере процессов, стимулированных колебательным возбуждением. В неравновесной плазме ряда молекулярных газов (N_2 , CO , CO_2 и др.) до 95% энерговклада в плазму может быть сосредоточено в колебательных степенях свободы молекул в основном электронном состоянии. С учетом колебательного возбуждения и соответствующей колебательной энергии E_v константа скорости реакции с участием колебательно возбужденных молекул может быть представлена в виде:

$$k(T_g, E_v) = k_0 \exp\left(\frac{E_a - \alpha E_v}{kT_g}\right)$$

где k_0 - предэкспоненциальный множитель константы скорости, α - коэффициент использования колебательной энергии.



Для эндотермических реакций $\alpha = 0.9-1$, для экзотермических $\alpha = 0.1-0.3$, для термонейтральных $\alpha = 0.3-0.5$ (для реакций с образованием промежуточного комплекса) и порядка 0.01 для реакций без образования комплекса. Видно, что для колебательно возбужденных молекул с энергией E_v барьер как бы снижается на величину αE_v .

Механизм ионизации в самостоятельных электрических разрядах и, соответственно, напряженность электрического поля в плазме зависят от присутствия газовых добавок и их химической природы. Добавки, оказывающие влияние на механизм ионизации, могут появиться в плазме в результате химических превращений исходных реагентов. В случае прямой ионизации появление легко ионизируемой добавки ведет к уменьшению напряженности электрического поля, тогда как в случае ступенчатой ионизации возможно как увеличение, так и уменьшение напряженности электрического поля. Если возможен процесс пеннинговской ионизации молекул добавки возбужденными частицами, участвующими в ионизации, то напряженность поля уменьшается. Если же молекулы добавки участвуют в процессе тушения возбужденных частиц без ионизации, напряженность поля увеличивается. Эти процессы демонстрируются в смесях инертных газов с различными добавками и эффект зависит как от инертного газа, так и от добавки. Эти явления используются, например, в аналитической химии и применение гелия в качестве основного газа позволяет ионизовать любую примесь (первый потенциал возбуждения He превышает потенциалы ионизации практически всех молекул.). Влияние на напряженность поля может оказать и изменение ионного состава плазмы. Например, введение углеводородов в водородную плазму приводит к замене основного водородного иона на тяжелые углеводородные ионы, что ведет к уменьшению скорости диффузионной гибели заряженных частиц.

Ясно, что степень влияния химических процессов на характеристики плазмы зависит от механизмов плазмохимических процессов. И без того нелегкая задача анализа кинетики и механизмов химических реакций осложняется тем, что, как правило, энергетическое распределение электронов существенно отличается от максвелловского, а заселенность квантовых уровней частиц во многих случаях не описывается формулой Больцмана. Плазмохимические реакции являются в основном многоканальными процессами; число реализующихся каналов и их детальные механизмы могут претерпевать существенные изменения при изменении параметров плазмы (удельного энерговклада, степени ионизации, давления, состава). При проведении химических реакций в условиях неравновесной плазмы собственно реактор и генератор плазмы в большинстве практически интересных случаев совмещены. Это требует учета влияния электромагнитных полей на свойства плазмы и, следовательно, на кинетику и механизмы плазмохимических реакций. Протекание реакций в условиях неравновесной плазмы описывается неравновесной химической кинетикой.

Важной особенностью плазмохимических процессов, реализуемых в большинстве газовых разрядов, является высокая пространственная неоднородность температуры и параметров плазмы. Это приводит к значительному изменению характера протекания химических реакций по объему плазмохимического реактора. Например, в дуговом раз-



ряде температура меняется от 8000-10000 °С в центре разряда до 500-1000 °С на удалении в 1-2 мм. Это значительно усложняет кинетику и снижает селективность химических превращений.

Таким образом, плазмохимия, возникшая на стыке физики и химии должна пользоваться собственным подходом к анализу физико-химических процессов. Такой подход дает неравновесная химическая кинетика.

1.3. Основные понятия в неравновесной химической кинетике

Плазмохимия имеет свой объект и метод теоретического исследования, значительно отличающийся от объекта и методов в классической химии.

Элементарным актом плазмохимической реакции является процесс, происходящий с данной молекулой в данном энергетическом состоянии. Его характеристикой является уровеньный коэффициент скорости элементарной реакции:

$$k_i = \int_{\varepsilon_{\text{пор}}}^{\infty} \sigma_i(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon$$

где $\sigma_i(\varepsilon)$ - сечение реакции с молекулой в i -м энергетическом состоянии, $f(\varepsilon)$ - функция распределения частиц по энергиям, ε - энергия частицы, $\varepsilon_{\text{пор}}$ - пороговая энергия процесса.

Суммарный коэффициент скорости химической реакции k_{Σ} равен

$$k_{\Sigma} = \sum_i \alpha_i k_i$$

где α_i - относительные заселенности соответствующих квантовых уровней.

Отсюда видно, что для анализа плазмохимических реакций необходимо знать заселенности частиц по внутренним степеням свободы, сечения процессов и функции распределения частиц. Константа скорости реакции, используемая в традиционной химической кинетике, лишь в частных случаях может совпадать с k_{Σ} .

Удельный энерговклад ($E_{\text{уд}}$) - одна из важнейших характеристик, однозначно определяющих внутренние параметры плазмы и энергетику плазмохимического процесса. В случае квазиоднородной плазмы этот параметр может находиться по полному энерговкладу в плазму и ее объему, он определяет усредненные по объему физико-химические свойства плазмы и является параметром сравнения разрядов. Корректность использования $E_{\text{уд}}$ значительно уменьшается в случае сильно неоднородной плазмы, для ее определения необходимо знать пространственные распределения параметров плазмы. Усредненное по объему значение $E_{\text{уд}}$ не упрощает, а усложняет сравнение разрядов, поскольку $E_{\text{уд}}$ не позволяет однозначно связать внутренние и внешние параметры плазмы, а ставит в соответствие неоднородной плазме однородную с тем же значением $E_{\text{уд}}$. В этом случае $E_{\text{уд}}$ может использоваться только для макроскопического описания химической активности разрядов.



Энергетическая эффективность (η) - определяет долю удельной поглощенной плазмой энергии, идущую на получение целевого продукта

$$\eta = \chi \cdot \Delta H / E_{уд}$$

где χ - степень конверсии, ΔH - энтальпия образования молекулы целевого продукта.

Химическая активность плазмы - способность плазмы производить целенаправленные химические изменения в исходной газовой среде или в образцах, помещенных в плазму. Такое воздействие обусловлено присутствием в плазме активных частиц - атомов, радикалов, возбужденных атомов и молекул и заряженных частиц (ионы, электроны). Таким образом, химическая активность плазмы определяется ее внутренними параметрами. При известной цели воздействия можно ввести количественную меру химической активности: в случае разложения такой мерой является степень разложения; в случае синтеза - степень конверсии исходного вещества в определенный продукт; в случаях травления и осаждения пленок - скорости травления и осаждения и т.д.

Плазма в плазмохимических устройствах является идеальной. Идеальной называется плазма, в которой средняя энергия кулоновского взаимодействия частиц (U) много меньше их тепловой (кинетической) энергии (E) и критерий неидеальности $g = U/E < 1$.

Неидеальность может быть обусловлена взаимодействием свободных зарядов между собой, с нейтральными частицами, а также взаимодействием нейтральных частиц между собой. Последние факторы важны при давлениях, существенно больших атмосферного. В интересующих нас случаях неидеальность может быть вызвана кулоновскими столкновениями и $U = e^2/d \ll kT$, где $d \approx n_e^{-1/3}$. Отсюда может быть определена граничная концентрация электронов и плазма является идеальной, если $n_e < 10^7 (T[K])^3$, см⁻³.

Важной характеристикой плазмы является **степень ионизации** - отношение концентраций заряженных и нейтральных частиц $\alpha = n_e/N$. Она характеризует относительную роль заряженных и нейтральных тяжелых частиц в протекании химических процессов. При $\alpha \approx 1$ плазма называется полностью ионизованной. Плазма является слабо ионизованной если длина свободного пробега электронов для взаимодействий с ионами плазмы больше, чем длина свободного пробега для взаимодействия с нейтральными частицами $\lambda_i > \lambda$, $1/n_e \sigma_i > 1/N\sigma$, где N - концентрация тяжелых частиц, σ_i и σ - сечения кулоновского и упругого столкновений электронов с атомами (или молекулами), $\sigma_i \sim 10^{-13}$ см², $\sigma \sim 10^{-15}$ см². Следовательно, для того, чтобы плазма была слабоионизованной, нужно, чтобы $\alpha < 10^{-2}$. Такая плазма реализуется в большинстве плазмохимических устройств.

При описании плазмохимических процессов используется свойство **квазинейтральности плазмы**, которое означает, что наблюдается нейтральность плазмы в среднем, т.е. в среднем концентрации ионов и электронов в плазме равны. В плазме дебаевский радиус λ_D определяет максимальное расстояние, на которое могут расходиться заряды под действием теплового движения (т.е. расстояние, на котором плазма поляризована и нейтральность не выполняется).



$$\lambda_D = 740 \left(\frac{T_e (\text{эВ})}{n_e (\text{см}^{-3})} \right)^{1/2}, \text{ см}$$

где T_e - температура электронов.

Для выполнения условия квазинейтральности требуется, чтобы $\lambda_D \ll R$, где R - характерный размер плазмы (или плазмохимического реактора). Это соотношение определяет масштаб температур и концентраций электронов. И именно этим плазма отличается от просто ионизованного газа, где движение противоположно заряженных частиц может происходить независимо и квазинейтральность не соблюдается.

При решении ряда теоретических и прикладных задач имеет значение **изотропность или анизотропность плазмы**, т.е. отсутствие или наличие выделенных направлений в плазме. Анизотропия появляется при введении или возникновении пучков заряженных частиц в плазме, или плазмы в целом. Анизотропия, например, наблюдается в приэлектродных областях разрядов постоянного тока, низкочастотных и ВЧ разрядов, в присутствии сильных электрических полей, в магнитных полях и т.д.

Внешние и внутренние параметры плазмы характеризуют макроскопическое и микроскопическое описание плазмохимического процесса. Если для решения технологических задач достаточно знание зависимостей химических свойств плазмы от ее внешних параметров (давление, энерговклад, ток, геометрия, температура реактора и др.), то теоретическая плазмохимия, оперирует внутренними параметрами плазмы (концентрации частиц, распределения частиц по внутренним состояниям, и др.). Только они позволяют изучать механизмы плазмохимических реакций, и для их изучения необходимы специальные экспериментальные методы и теоретические подходы. Нахождение связей внутренних и внешних параметров плазмы является одной из важнейших задач химии плазмы.

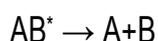
1.4. Типы реакций, встречающиеся в плазмохимии

Среди реакций, протекающих в неравновесной плазме, наиболее распространены диссоциативная ионизация молекул, диссоциация через электронно-возбужденные состояния, диссоциативное прилипание электронов к молекулам, ступенчатая диссоциация электронным ударом, диссоциативная рекомбинация при столкновениях молекулярных ионов с электронами и тяжелых частиц между собой.

В плазмохимических процессах участвуют все виды частиц, присутствующих в плазме: электроны, ионы, нейтральные частицы в основном и возбужденных состояниях.

1.4.1. Мономолекулярные реакции

Спонтанная диссоциация является самым распространенным типом мономолекулярных реакций. Ее можно записать в виде

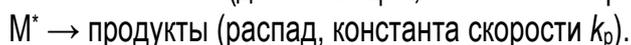
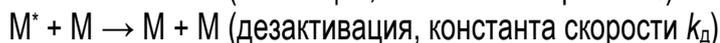
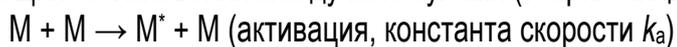


где А и В - атомы, радикалы, молекулы.

Реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$\frac{d[AB]}{dt} = -k[AB] \quad (4)$$

Для того, чтобы происходил мономолекулярный распад, молекула должна обладать запасом энергии, который может появиться в результате активирующих и дезактивирующих столкновений между молекулами (теория Линдемана-Хиншелвуда):



Метод стационарных концентраций дает для $[M^*]$

$$[M^*] = \frac{k_a[M]^2}{k_d[M] + k_p}$$

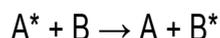
и уравнение (4) имеет вид

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M^*] = \frac{k_p k_a [M]^2}{k_d [M] + k_p} \quad (5)$$

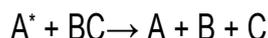
В пределе высоких давлений ($k_d[M] \gg k_p$) уравнение (5) соответствует реакции первого порядка, а при низких давлениях - кинетический порядок реакции второй.

1.4.2. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции

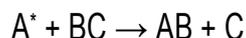
Обмен энергией возбуждения



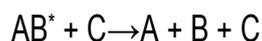
Тушение возбуждения молекулой с диссоциацией последней



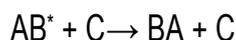
Тушение возбуждения с диссоциацией и образованием новой молекулы из фрагментов



Тушение с диссоциацией возбужденной молекулы

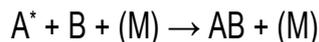


Тушение с изомеризацией возбужденной молекулы

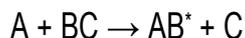


Ассоциация возбужденной и невозбужденной молекулы в присутствии или отсутствии третьего тела

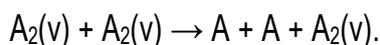
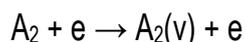




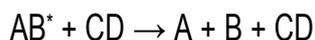
Обменные реакции с участием атомов и многоатомных групп



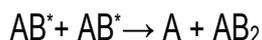
Ступенчатая диссоциация через возбуждение колебательных уровней основного электронного состояния молекулы. Процесс инициируется электронным ударом при возбуждении колебательных уровней и далее в результате цепочки реакций колебательного обмена энергией между тяжелыми частицами происходит заселение колебательных уровней основного электронного состояния вблизи порога диссоциации с последующей диссоциацией.



Диссоциация через электронно-возбужденные состояния при соударениях тяжелых частиц. Процесс идет при участии колебательно или электронно-возбужденных частиц.



Реакции диспропорционирования.



Процесс идет при участии колебательно- или электронно-возбужденных частиц.

Рекомбинация тяжелых частиц в молекулу в газовой фазе



При рекомбинации двух частиц возникает молекула, обладающая избыточной энергией (возбужденная молекула), равной или превышающей энергию связи. За время одного колебания образовавшаяся молекула может диссоциировать (обратный процесс), пока энергия сосредоточена на этой связи. Стабилизация молекулы (удаление избытка энергии) в принципе возможна несколькими путями: излучением или тушением тяжелыми частицами, изомеризацией и др. Характерное время колебаний около 10^{-13} с и за это время должна произойти дезактивация. Излучение является маловероятным процессом, поскольку даже излучательный переход из электронно-колебательного возбужденного состояния происходит за времена $\sim 10^{-8}$ - 10^{-9} с. Поэтому для простых молекул наиболее вероятным процессом является тушение тяжелыми частицами М (третьим телом), которое должно эффективно поглощать колебательную энергию. Вероятность этого процесса растет для более сложных молекул (имеющих много колебательных степеней свободы) и чем меньше дефект при обмене энергией. Как следует из реакций (6, 7), это реакции третьего кинетического порядка, это всегда соответствует рекомбинации атомов.

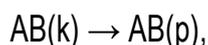
Если образовавшаяся молекула обладает многими колебательными степенями свободы, то избыточная энергия может перераспределиться по другим степеням свобо-



ды за время одного колебания. Это ведет к увеличению характерного времени жизни по отношению к диссоциации, необходимость в третьем теле отпадает и процесс имеет второй кинетический порядок.

1.4.3. Ударно-радиационная рекомбинация

Одной из особенностей протекания процессов гомогенной рекомбинации является образование нейтральных электронно-возбужденных молекул и процесс рекомбинации связан с неадиабатическими (быстрыми) переходами между электронными состояниями молекул и, в конечном счете, приводящих к радиационной рекомбинации. Такая схема описывается в рамках ударно-радиационной рекомбинации:



Здесь A и B - рекомбинирующие частицы, $AB(i)$ - нестабильное электронное состояние молекулы, $AB(k)$ - стабильное состояние молекулы (возможна преддиссоциация состояния $AB(k)$ при переходе в $AB(i)$ - реакция (9) справа - налево), $AB(p)$ - электронное состояние, образовавшееся в результате излучения кванта, $AB(m)$ - электронные состояния, образовавшиеся при тушении молекул $AB(k)$ третьим телом. Таким образом, процесс идет следующим образом: образованное при рекомбинации нестабильное электронное состояние $AB(i)$ переходит в стабильное электронное состояние в результате реакции, обратной преддиссоциации (9), или при столкновениях с третьими частицами. Далее возможен радиационный переход в состояние $AB(p)$ или в $AB(m)$ при тушении третьим телом. Реальный ход процесса зависит от системы термов молекулы и условий проведения рекомбинации.

1.4.4. Рекомбинация тяжелых частиц в молекулу на поверхности твердых тел (гетерогенная рекомбинация)

Рассмотренные выше реакции рекомбинации происходят в газовой фазе и являются примерами гомогенной рекомбинации. Гетерогенная рекомбинация оказывается существенной в плазме при пониженных давлениях, когда длина свободного пробега частиц порядка размеров реактора, и в плазме, содержащей дисперсную фазу.

Реакции гетерогенной рекомбинации могут идти как по первому, так и второму кинетическому порядку относительно концентрации рекомбинирующих частиц. Возможны и промежуточные варианты. Коэффициенты поверхностной рекомбинации в плазме могут



значительно отличаться от измеренных в других условиях и могут также изменяться в процессе воздействия плазмы на поверхность.

Необходимой стадией гетерогенной рекомбинации является адсорбция хотя бы одного из рекомбинирующих фрагментов на поверхностных центрах (образование $A_{ад}$). В дальнейшем процесс определяется либо взаимодействием налетающего фрагмента с адсорбированным (механизм Или-Ридела), либо взаимодействием двух адсорбированных частиц (механизм Ленгмюра-Хиншеллуда). При рекомбинации образуются адсорбированные молекулы или летучие продукты, поступающие в газовую фазу.

Гетерогенная гибель частиц может лимитироваться как скоростью процессов поверхностной рекомбинации (кинетическая область), так и транспортом (диффузией) частиц к поверхности (диффузионная область). Их соотношение зависит как от свойств поверхности, так и плазмы. В общем случае эффективный коэффициент скорости гетерогенной гибели частиц определяется соотношением

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{диф}} + \frac{1}{k_{гет}}$$

где $k_{диф} = D/\lambda^2$ - характерное время диффузионного переноса, $k_{гет}$ - характерное время гибели частиц на стенке.

1.5. Принципы организации плазмохимических процессов

Любой химический технологический процесс проводится с целью получения целевого продукта из исходного сырья. Процесс включает в себя операции подготовки исходного сырья до состояния, допускающего его дальнейшую химическую переработку, собственно химический процесс в химическом реакторе и ряд последующих операций по выделению целевого продукта на выходе реактора, его очистки, стабилизации (закалка) и т.д.. Схема плазмохимического процесса в принципе не отличается от приведенной. Особенностью является то, что энергия вводится в реагирующую систему с помощью плазмы и, таким образом, необходимым элементом технологической схемы является генератор плазмы.

Наиболее часто применяется газоразрядная плазма и для ее создания необходимо присутствие внешнего источника электрической энергии. Можно выделить три основных этапа в иницировании и проведении плазмохимических реакций:

- энергия от внешнего источника передается в газ через электронную компоненту плазмы.

- электронный газ передает полученную энергию тяжелым частицам в процессах нагрева (упругие столкновения), возбуждения внутренних степеней свободы атомов и молекул, ионизации, диссоциации. Таким образом, происходит перераспределение энергии внешнего источника между тяжелыми частицами, и создаются химически активные частицы. Обычно доля энергии, идущая на нагрев газа в неравновесных условиях, мала



и энергия электронов в основном расходуется на возбуждение внутренних степеней свободы атомов и молекул.

- происходят химические превращения в полученной химически активной среде.

Таким образом, процессы в химически активной плазме связаны с присутствием трех групп частиц: заряженных, возбужденных и нейтральных невозбужденных (исходные вещества, атомы, радикалы, продукты промежуточных реакций). Роль электронной компоненты плазмы в иницировании реакций является определяющей.

В квазиравновесных плазмохимических технологиях, протекающих при высоких температурах, одним из основных этапов технологической схемы является закалка - процесс, связанный с резким охлаждением продуктов химических превращений и смещением химического равновесия в сторону стабилизации продуктов. Характерное время снижения температуры должно быть существенно меньше характерного времени реакций и скорость охлаждения обычно находится в пределах 10^6 - 10^8 К/с. Это достигается несколькими способами:

- закалкой при взаимодействии продуктов реакций с твердой фазой;
- закалкой при взаимодействии продуктов реакций с жидкой фазой;
- закалкой при взаимодействии с газовой фазой;
- газодинамической закалкой.

Одним из распространенных методов является охлаждение газа в водоохлаждаемых теплообменниках. Другими способами являются смешение горячих газов с охлаждающим компонентом (жидкость или газ), расширение в сопле Лавала и др. В реакторах, реализующих неравновесные процессы, закалки обычно не требуется, поскольку температура газа низка. В случае неполной переработки исходного сырья возможна его повторная обработка (рецикл).

Различают несколько основных принципов использования плазмы в плазмохимических процессах. В первом из них активная область плазмы (область, где действуют электрические поля, создающие плазму) совмещена с химическим реактором. В этом случае плазмообразующий газ и реагенты (или обрабатываемые образцы) помещаются в разрядную камеру. Достоинством этого метода является то, что реагенты/образцы подвергаются прямому воздействию плазмы и плазмообразующими газами могут быть газообразные химические агенты. Энергетическая эффективность таких устройств велика. Недостатком является то, что химические реагенты активно влияют на параметры плазмы и усложняют контроль и управление последними.

Этих недостатков лишен другой способ, в котором генератор плазмы и химический реактор разнесены в пространстве. Таким образом упрощается задача управления параметрами плазмы, но возникают проблемы, связанные с транспортом активных частиц плазмы (атомы, радикалы, возбужденные частицы) в реактор. При этом неизбежны энергетические потери и связанные с этим явления могут стать "узким местом" всего плазмохимического процесса.

Третий способ организации процесса - использование излучения плазмы. Здесь особый интерес представляет резонансное излучение, поскольку именно оно может при-



водить к созданию активных частиц и к инициированию плазмохимических реакций. В частности, такой способ используется в аналитической химии.

Нужно отметить еще один способ организации химических процессов с применением плазмы: только часть реагентов проходит через область плазмы, и они являются инициаторами химических превращений, существенно улучшающими характеристики процесса, причем собственно плазмохимическая часть потребляет малую долю общих энергозатрат.

1.6. Неравновесное возбуждение молекул

Очевидно, что наиболее эффективный способ диссоциации молекул и инициирования химических реакций - селективное колебательное возбуждение молекул, так как в этом случае непроизводительные потери энергии (на поступательное и вращательное движение молекул) незначительны. Высокая эффективность инициирования химических реакций за счет селективного возбуждения колебательных степеней свободы молекул исходной реагентной смеси вызвала интенсивные исследования различных способов колебательного возбуждения молекул. На настоящий момент можно выделить следующие основные способы:

- химическое возбуждение
- газодинамическое расширение газа
- возбуждение оптическим некогерентным или когерентным излучением
- возбуждение электронным ударом.

Но неравновесный способ инициирования реакций имеет существенный недостаток. При равновесных условиях первая энергоемкая стадия процесса – диссоциация компенсируется последующими элементарными экзотермическими химическими реакциями. Это приводит к значительному сокращению суммарных энергозатрат на проведение химического процесса. Например, при синтезе ацетилена из метана брутто-процесс описывается реакцией



В равновесных условиях на проведение реакции (10) требуются энергозатраты 1.8 эВ/молек. метана. Первой реакцией процесса синтеза ацетилена является разложение метана:



с последующим рекомбинацией радикалов в этан по реакции:



Далее этан распадается на этилен и водород в реакции:



И далее при высокой температуре происходит распад этилена на ацетилен и водород:



В равновесных условиях тепловая энергия, равная 6.8 эВ, расходуется на разложение двух молекул метана по реакции (11). В дальнейшем, при образовании ацетилена в реакциях (13) и (14) тепловой эффект этих реакций расходуется на разложение других молекул метана и суммарные энергозатраты на синтез молекулы ацетилена равны 3.6 эВ. Энергозатраты на разложение молекулы метана при этом составляют 1.8 эВ.

В неравновесных условиях для инициирования химической реакции необходимо затратить энергию на разложение исходных молекул и наработки активных радикалов. Но энергия последующих экзотермических реакций приведет к повышению газовой температуры, что при высокой степени неравновесности (малая кинетическая энергия или низкая газовая температура и высокий энергозапас на колебательных степенях свободы) не приведет к повышению эффективности разложения исходных молекул. Единственная возможность использования энергии последующих реакций - передача колебательной энергии продуктов экзотермических реакций на колебательные степени свободы исходных молекул (V-V обмен).

1.6.1. Химическое возбуждение

Широкий класс химических реакций имеет положительный баланс энергии (экзотермические реакции). В этих реакциях энергия, выделяющаяся при образовании продуктов реакции, превышает энергию, затраченную на ее инициирование. Величина этой энергии может достигать для некоторых экзотермических реакций от 2 до 4 эВ [1, 4]. Энергия ΔE , выделяющаяся при протекании экзотермической реакции, распределяется между различными степенями свободы продуктов реакции далеко не равновесным образом. Для большого числа таких реакций доля энергии, выделяющейся на колебательной степени свободы молекулы, в несколько раз превышает равновесное значение. В таблице 2 приведены значения ΔE и доли этой энергии f_v , выделяющейся на колебательные степени свободы молекулы-продукта реакции, для некоторых наиболее хорошо изученных реакций указанного типа [1, 2, 4].

Таблица 2.

Реакция	T, K	ΔE , эВ/молек.	f_v
$\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$	300	1.47	0.71
$\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$	300	4.27	0.53
$\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$	300	1.97	0.46
$\text{F} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HF} + \text{CH}_3$	300	1.6	0.60
$\text{O} + \text{CS} \rightarrow \text{CO} + \text{S}$	300	3.34	0.95



Экзотермические реакции, энергия которых выделяется преимущественно на колебательные степени свободы продуктов реакции, являются скорее правилом, чем исключением. Такая особенность многих экзотермических реакций объясняется рядом обстоятельств [1]. При протекании реакций подобного типа перестройка электронной оболочки системы происходит на больших (по сравнению с равновесным межъядерным расстоянием) расстояниях между сталкивающимися частицами. При этом перераспределение электронов происходит быстро, за время, меньшее или порядка характерного периода вращения молекулы (10^{-14} – 10^{-16} с). Поскольку межъядерное расстояние в молекуле, образовавшейся в результате реакции, превышает соответствующее равновесное значение, данная молекула оказывается в сильно возбужденном колебательном состоянии. Перераспределение же энергии по степеням свободы молекулы происходит только при ее столкновении с другой молекулой. Так как время взаимодействия с другими продуктами реакции невелико, колебательная энергия не успевает распределиться по другим степеням свободы молекулы - продукта реакции [1].

В результате протекания экзотермической реакции образуется неравновесный молекулярный газ двухатомных (или многоатомных) молекул, в котором величина энергии, приходящейся на колебательные степени свободы, превышает соответствующие равновесные значения. Возможность использования такой активной среды для химического процесса зависит от соотношения между скоростью образования колебательно-возбужденных молекул в результате химической реакции и скоростью релаксации колебательного возбуждения в поступательное движение (V - T релаксации).

Колебательное возбуждение молекул в результате протекания экзотермической реакции используется для генерации когерентного излучения в химических лазерах [1]. Принципиальная возможность прямого преобразования химической энергии (энергии связи атомов молекул) в энергию лазерного излучения была установлена и подтверждена экспериментально еще в первые годы существования физики газовых лазеров, однако в первых работах эффективность такого преобразования была крайне невысокой. Последующие исследования в этой области [1] привели к существенному росту энергетических параметров химических лазеров, которые наряду с CO_2 - и CO - лазерами оказались среди наиболее мощных и эффективных газовых лазеров. Так, мощность химических лазеров непрерывного действия превышает 100 кВт при к.п.д. в несколько процентов [1]. Наиболее эффективные импульсные химические лазеры излучают до 4 кДж за 20 нс при энергии накачки около 7 кДж. Тем самым находит свою реализацию привлекательное свойство химического лазера, согласно которому значительная часть запасенной в системе химической энергии может быть непосредственно и с высокой эффективностью преобразована в энергию лазерного излучения. Наиболее ярко это свойство проявляется в условиях, когда возбуждение химического лазера осуществляется в результате протекания цепной реакции. При этом энергия, требуемая для инициирования реакции, может составлять малую часть не только полной химической энергии, запасенной в системе, но и выходной энергии лазерного излучения.



1.6.2. Образование неравновесного распределения энергии молекул при газодинамическом расширении газа

Одним из способов создания термодинамически неравновесного распределения внутренней энергии молекул является формирование газодинамической струи [5]. При этом способе формирования (см. Рис. 4) молекулы, поступающие в отверстие 3 (называемое скиммером) из объема с покоящимся газом 1, предварительно ускоряются в сверхзвуковом, адиабатически расширяющемся газодинамическом потоке - свободной струе. Образование сверхзвуковой струи происходит при истечении покоящегося газа из сопла. Диаметр критического сечения сопла выбирается значительно больше, чем длина свободного пробега молекул в покоящемся газе. Вследствие столкновений в адиабатически охлаждающемся при расширении за соплом потоке состояние молекул в струе становится кардинально отличным от состояния в покоящемся газе. Все молекулы приобретают направленную скорость U , превышающую тепловую скорость в покоящемся газе и зависящую не только от массы молекулы, но и от числа внутренних степеней свободы и условий расширения. Вследствие появления направленной скорости молекул тепловая их скорость (средняя относительная скорость в системе координат движущегося газа) падает.

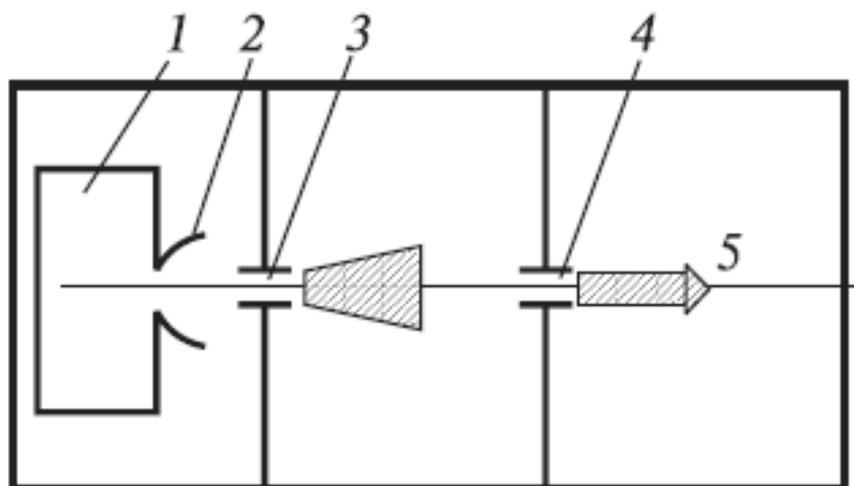


Рис. 4. Принципиальная схема формирования газодинамического молекулярного пучка: 1 - покоящийся газ; 2 - сопло; 3 - отверстие; 4 - диафрагма (коллиматор); 5 - молекулярный пучок.

Уменьшение тепловой скорости эквивалентно охлаждению газа в движущейся со скоростью U системе координат - так называемое газодинамическое охлаждение, обусловленное переходом тепловой энергии молекул покоящегося газа в энергию его направленного движения. В результате формируется неравновесное распределение энергии по степеням свободы молекулы - энергия колебательных движений превышает равновесное значение для температуры охлажденного газа. Функция распределения поступательных скоростей молекул при этом «сужается» и приобретает вид, показанный на Рис. 5, кривая 2). Если процесс газодинамического охлаждения происходит быстрее про-



цесса V - T релаксации, а это реализуется при сверхзвуковых скоростях истечения газа [6], то (аналогично процессам, протекающим при экзотермических реакциях) получается неравновесный молекулярный газ двухатомных (или многоатомных) молекул. В нем величина энергии, приходящейся на колебательные степени свободы, превышает соответствующие значения для поступательных и вращательных степеней свободы.

Газодинамические молекулярные пучки с неравновесным распределением энергии колебательных и вращательных степеней свободы молекул являются эффективным рабочим телом для создания лазеров [6]. При дополнительной активации газодинамической струи электронным пучком эффективно протекают процессы кластерообразования и диссоциации исходных молекул.

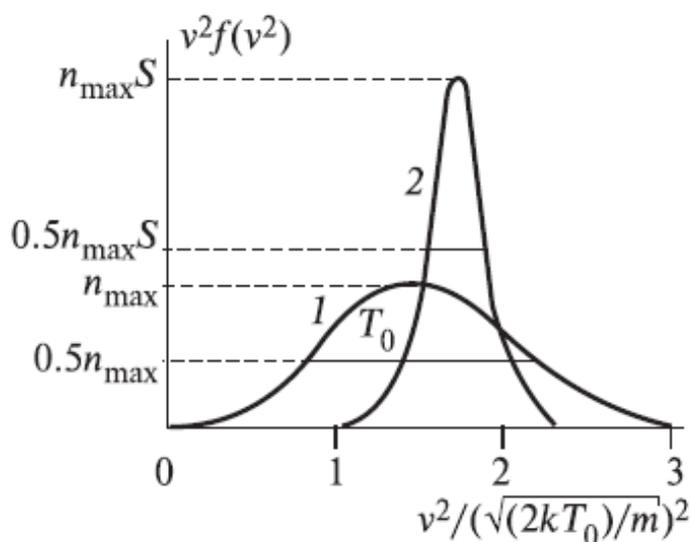


Рис. 5. Функции распределения скоростей молекул в пучках: 1 - функция распределения скоростей в покоящемся газе; 2 - то же в газодинамической струе [5].

Кластерованные газодинамические и молекулярные пучки используются для получения покрытий высокого качества, для разложения метана.

1.6.3. Колебательное возбуждение молекул электронным ударом

Как показали экспериментальные исследования, при столкновении с молекулой электрона, имеющего кинетическую энергию в диапазоне 0.5-3 эВ, происходит эффективное возбуждение колебательных и вращательных степеней свободы этой молекулы [1, 2, 7]. На Рис. 6 показано распределение потерь энергии электрона при возбуждении молекулы воды в зависимости от энергии электрона [7].



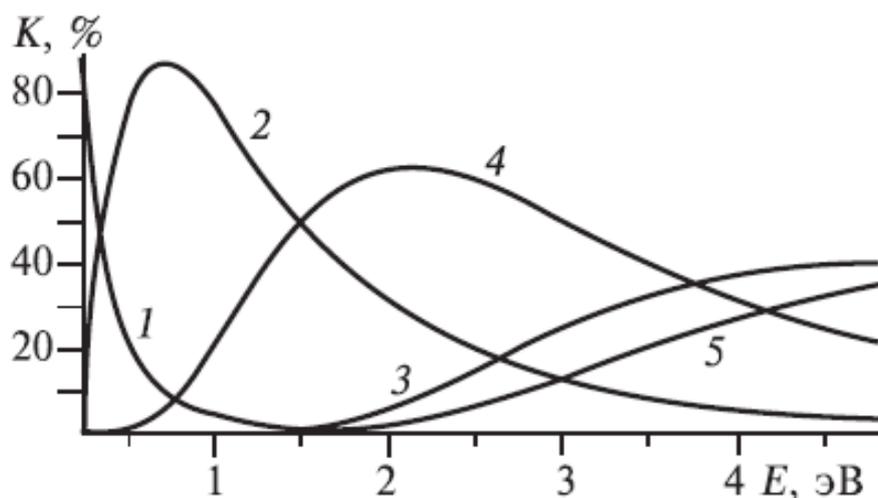


Рис. 6. Распределение энергии электрона при возбуждении молекулы H_2O : 1 - упругие потери (на поступательное движение), 2 - возбуждение колебательных движений, 3 - возбуждение электронной подсистемы, 4 - диссоциативное прилипание, 5 - ионизация.

Из рисунка видно, что при энергии налетающего электрона 0.5 - 1 эВ до 90% его энергии расходуется на возбуждение колебательных уровней. Как показали проведенные исследования [7], это справедливо и для других молекул. Но энергия диссоциации большинства исследованных молекул лежит в диапазоне от 4 до 10 эВ [2]. Эффективность передачи такого кванта энергии на колебательные уровни молекулы при взаимодействии молекулы с одним электроном очень низка (см. Рис. 6). Потери энергии электрона с начальной энергией более 4 эВ при столкновении с молекулой в основном идут на возбуждение электронной подсистемы или ее ионизацию. Однако выполненные исследования [7] показали высокую эффективность диссоциации молекул при возбуждении электронным ударом. На Рис. 7 приведена зависимость эффективности диссоциации молекулы CO_2 от удельного энергозклада [8].



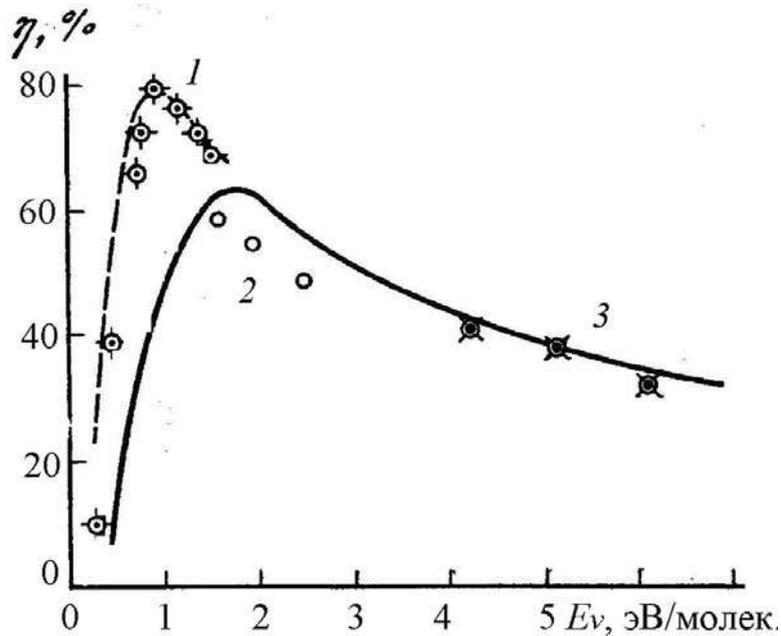


Рис. 7. Зависимость эффективности диссоциации CO_2 от удельного энергозклада разряда: 1 - эксперименты с СВЧ - разрядом; 2 - ВЧЕ - разрядом, 3 - ВЧН - разрядом.

Эффективность диссоциации рассчитывали как отношение энергии, затраченной на разложение исходных молекул CO_2 (произведение энергии диссоциации молекулы CO_2 на количество разложенных молекул) к энергии, переданной электронным ударом на колебательные уровни молекул. Как видно из рисунка, при энергии электрона около 1 эВ почти вся энергия, переданная молекулам электронами, расходуется на их диссоциацию. Причем область удельного энергозклада, в которой эффективность диссоциации наиболее высокая, совпадает с областью, в которой энергия налетающего электрона в основном расходуется на возбуждение колебательных уровней (см. Рис. 7). Это обусловлено тем, что процесс релаксации колебательно возбужденной молекулы в основное состояние происходит в результате многократных столкновений ($Z > 100$) возбужденных молекул с невозбужденными (или со стенками реактора) [9, 10].

Если процесс рассеяния энергии в любой данной точке газа полностью или даже только преимущественно зависит от столкновений (а это справедливо для $V-T$ релаксации), то соответствующее время релаксации удобно выразить через число эффективных столкновений $Z_{\text{эф}}$ — величину, обратную фактору вероятности $V-T$ релаксации. Если каждая молекула испытывает Z соударений в секунду (газодинамический параметр), то интервал между двумя последовательными соударениями равен $1/Z$, и время релаксации, следовательно, равно $Z_{\text{эф}}/Z$. Для части энергии, сосредоточенной на поступательных степенях свободы, $Z_{\text{эф}} = 4$ и, следовательно, для поступательного движения время релаксации равно $4/Z$.

Времена релаксации для колебательной энергии значительно больше. Известно много молекул, для которых $Z_{\text{эф}}$ при гомомолекулярных соударениях может быть равно нескольким десяткам тысяч при обычных относительных скоростях молекул. Общее



представление о встречающихся значения $Z_{эф}$ можно получить из приведенных в таблице 3 данных. Они соответствуют переходу одного кванта колебательной энергии в поступательную энергию при соударении возбужденной и невозбужденной молекул [9].

Таблица 3.

газ	$Z_{эф}$	газ	$Z_{эф}$	газ	$Z_{эф}$	газ	$Z_{эф}$
O ₂	2·10 ⁷	CH ₄	16000	SO ₂	3500	CF ₂ Cl	620
N ₂	10 ⁷ (700K)	N ₂ O	6600	CF ₄	2080	J ₂	420
CO ₂	55000	Br ₂	6000	CHF ₂	1880	CH ₂ Cl ₂	360
Cl ₂	35000	CS ₂	6000	CHCl ₃	1080	CCl ₂ F ₂	260
CO	2700	COS	6000	C ₂ H ₄	900	CH ₂ F ₂	140

При колебательной релаксации также происходит столкновение возбужденных молекул и обмен колебательными квантами. Но из-за ангармонизма колебаний атомов в молекуле противоположные процессы обмена колебательными квантами молекул носят несимметричный характер [11]. При столкновении двух молекул, имеющих разную энергию на колебательных уровнях, происходит дополнительное возбуждение высоковозбужденных молекул, а не выравнивание энергозапаса на колебательных уровнях сталкивающихся молекул. Этот механизм (механизм Тринора) приводит к росту энергии на колебательных уровнях отдельных молекул до уровня, превышающего энергию диссоциации и как следствие к их развалу. Специфика поведения колебательно возбужденных молекул подробно рассмотрена в монографии М. Капители [10].

Все способы плазмообразования условно можно разделить на непрерывные (квазиравновесные) и импульсные способы. Непрерывные источники плазмы (дуговой разряд, непрерывный электронный пучок и др.) аналогичны обычным термическим способам инициирования химических реакций и не обеспечивают преимуществ в технологических процессах, кроме отсутствия прямого нагрева стенок реактора и возможности высокой чистоты процесса.

Для сравнения в таблице 4 приведено энергопотребление плазмохимического процесса диссоциации CO₂→CO+O₂ при различных механизмах плазмообразования [7].

Таблица 4.

Тип разряда	Энергозатраты, эВ/молек	Давление в реакторе, кПа
Тлеющий разряд	30	1-3
Электрическая дуга	16	100
Индукционный ВЧ-разряд	2-5	100
Импульсный СВЧ-разряд	0.5-1.0	16
Несамостоятельный разряд, поддерживаемый электрон-	0.6-0.7	100-300



Импульсные разряды низкого давления (коронный разряд, скользящий разряд и др.) работают при давлениях ниже 100 Па и используются в основном для получения покрытий (алмазоподобных и др. [12, 13]). Из-за низкого давления реакционного газа скорость роста пленки низка (5-10 нм/час) и эти разряды не представляют интерес для промышленного применения [7].

В настоящее время импульсные разряды атмосферного давления (искровой, коронный, барьерный, скользящий и др.) используются для генерации озона, как источники плазмы в процессах плазмохимического синтеза, травления.

Импульсные ВЧ- и СВЧ-разряды обеспечивают наиболее высокую эффективность использования энергии разряда на проведение химической реакции. В импульсном СВЧ-разряде 85-90% энергии разряда используется на проведение реакции $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ [7]. Но низкий к.п.д. самого СВЧ-генератора, малый объем и неоднородность области разряда, сильная зависимость режима разряда от давления и состава газа ограничивают их промышленное применение.

Значительно меньшие затраты необходимы на образование плазмы в объемном самостоятельном разряде. В этом случае более 90% потребляемой энергии вводится в разряд [14]. Условия газового разряда (энергия электронов 0.5-2 эВ, концентрация электронов до 10^{16} см⁻³) обеспечивают оптимальные условия передачи энергии электронов на колебательные степени свободы молекул газовой смеси (см. рис. 1.4). К недостаткам объемного самостоятельного разряда следует отнести узкий диапазон регулирования удельного энерговклада из-за того, что инициирование разряда и поддержание объемной фазы горения обеспечиваются одним источником питания.

Эти недостатки объемного самостоятельного разряда можно устранить в объемном несамостоятельном разряде, иницируемым импульсным электронным пучком. Так как энергия электронного пучка не превышает нескольких процентов от энерговклада несамостоятельного разряда, низкий к.п.д. электронного укорителя не влияет на эффективность проведения плазмохимических процессов. Объемный несамостоятельный разряд наиболее перспективен для организации химических реакций колебательно-возбужденных молекул, обеспечивая высокий к.п.д. технологической установки. Этот разряд обеспечивает возможность регулирования энерговклада от 10^{-3} эВ до 2-3 эВ на молекулу реакционного газа [15, 16].

Отмеченные особенности процесса передачи энергии налетающего электрона молекуле и процесса межмолекулярного обмена колебательной энергией, а также механизм диссоциации колебательно возбужденных молекул в основном электронном состоянии определяют высокую эффективность плазмохимических процессов.

1.6.4. Особенности иницирования плазмохимических процессов импульсным электронным пучком



Значительные успехи в последние годы в разработке источников сильноточных импульсных электронных пучков [17] инициировали исследования процессов плазмообразования высокоэнергетичными электронами и каналов диссипации их энергии. В отличие от объемных разрядов, импульсные электронные пучки позволяют легко решить проблему возбуждения больших объемов реакционного газа при высоком давлении, что важно для создания высокопроизводительных технологических установок.

Но литературный обзор проведенных экспериментальных исследований показал, что импульсный электронный пучок неэффективен для проведения прямых плазмохимических процессов, в которых энергия электронного удара является единственным источником инициирования химической реакции. В случае плазмы, образованной электронными пучками, в плазмохимии играют роль только низкоэнергетические электроны (по сравнению с энергией электронов пучка), образованные в процессе релаксации энергии электронов пучка при образовании ионизационного каскада вторичных электронов. На возбуждение колебательных уровней молекул расходуется незначительная часть энергии электрона импульсного пучка, так как энергия электронов должна превышать 20-30 кэВ для преодоления анодной фольги между областью генерации пучка и реактором (см. Рис. 6). Расчеты, выполненные авторами [18] показали, что при кинетической энергии электронов более 30 эВ энергия деградационного каскада в азоте тратится в основном на ионизацию и возбуждение электронных уровней молекулы. Баланс энергии каскада от электрона с энергией выше 30 эВ приведен на Рис. 8. Потери энергии электрона на возбуждение вращательных, колебательных и поступательных степеней свободы основного состояния молекулы и другие потери при малой энергии не превышают 17% и уменьшаются до 10% с увеличением энергии электронов (кривая 5). В результате этого затраты энергии электронного пучка на разложение одной молекулы исходной газовой смеси значительно (в 10-100 раз) превышают ее энергию диссоциации.

При переходе к сильноточным пучкам существенную роль начинают играть электромагнитные поля и коллективные электродинамические процессы, влияющие как на взаимодействие электронного пучка с газами, так и на кинетику протекающих плазмохимических процессов.



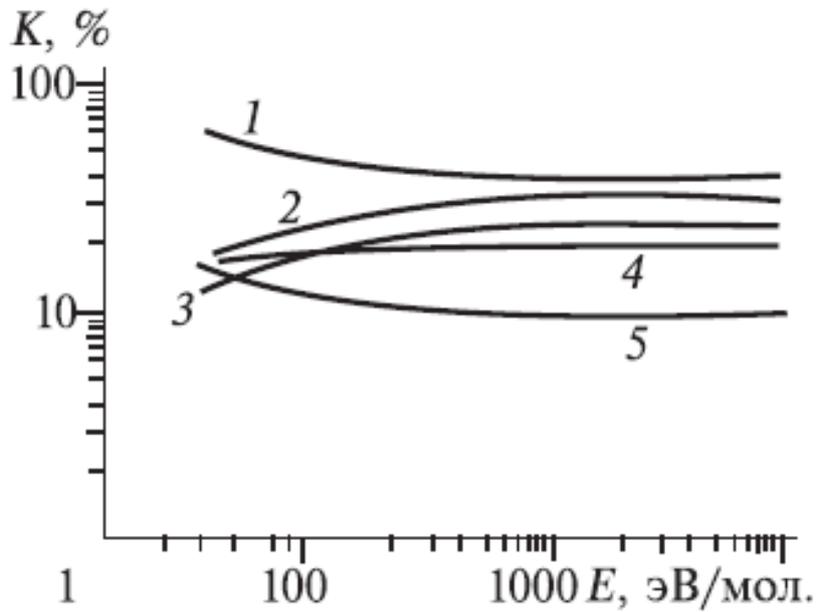


Рис. 8. Распределение энергии ионизационного каскада от электрона с энергией T_e по уровням ионизации и возбуждения в азоте: 1 - полные потери на возбуждение, 2 - полные потери на ионизацию, 3 - потери на возбуждение электронных уровней, 4 - потери на диссоциативную ионизацию, 5 - прочие потери

Изменение распределения энергии импульсного пучка по разным каналам диссипации с учетом коллективных эффектов показано на Рис. 9 [19].

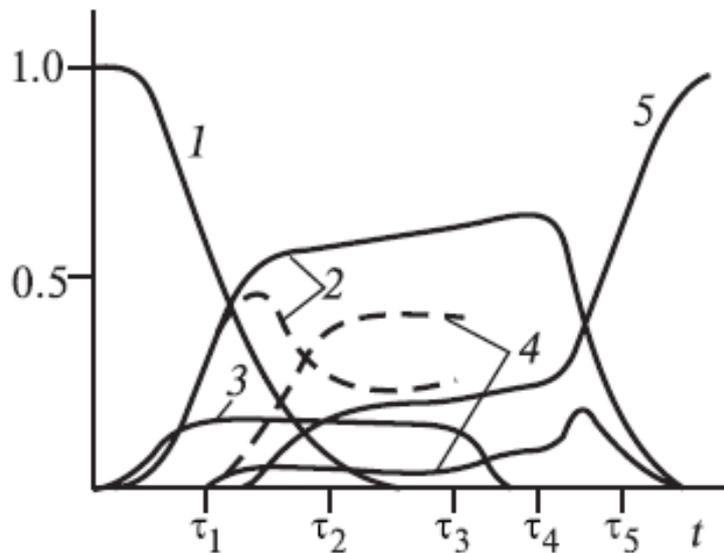


Рис. 9. Качественная картина динамики перераспределения долей энергии ионизационных и омических потерь электронного пучка по различным степеням свободы пучковой плазмы молекулярного газа: ионизации (1), диссоциации (2), электронному (3) и колебательному (4) возбуждению и нагреву газа (5). Сплошные линии - без электрических полей; пунктир - в присутствии электрических полей.



При оценке эффективности проведения плазмохимических процессов в случае возбуждения реакционной смеси газов импульсным электронным пучком нужно также учитывать, что к.п.д. ускорителя (отношение энергии пучка электронов к полной энергии, потребляемой ускорителем) не превышает, как правило, 50%.



ГЛАВА 2. ЦЕПНЫЕ ГАЗОФАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВНЕШНЕМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Изучение плазмохимических процессов, протекающих в газах при инъекции импульсного сильноточного электронного пучка, показало, что условия, реализуемые при возбуждении газов, благоприятны для организации цепного развития последовательности химических реакций. При этом энергия пучка составляет незначительную часть полной энергии, затраченной на проведение реакции. В плазмохимических процессах разложения промышленных газов (CS_2 , SO_2 , CO_2 , NO_2), пиролиза и окисления углеводородов затраты энергии электронного пучка не превышали 30 % энергии диссоциации исходных молекул. При восстановлении вольфрама из гексафторида вольфрама затраты энергии электронного пучка не превышали 5% энергии диссоциации WF_6 [20].

2.1. Классификация цепных процессов

Цепными процессами называются (химические и ядерные) превращения, где большое количество (цепь) элементарных реакций протекает благодаря действию регенерируемой в результате элементарного акта активной частицы (свободного радикала, атома с неспаренным электроном, возбужденной активной частицы - иона, молекулы - в химических реакциях, нейтрона - в ядерных превращениях).

Цепной процесс состоит из трех стадий - инициирования, продолжения и обрыва цепи. Инициирование включает образование радикалов, получающихся при распаде молекулы исходного продукта. Оно требует большой энергии активации (~3.5 эВ/молек. для углеводородов) т. е. реакция может протекать в равновесных условиях с заметной скоростью только при температуре выше 1200К. Продолжение цепи состоит из взаимодействия свободных радикалов с исходными молекулами с образованием молекулы стабильного продукта реакции и нового радикала, который, в свою очередь, взаимодействует с исходными молекулами. Эта стадия развития цепного процесса требует значительно меньшей энергии активации (0.87 эВ/молек. для CH_4), поэтому для ее осуществления требуется более низкая температура. Важно отметить, что основная часть химических превращений происходит на стадии продолжения цепи. Один активный радикал, образующийся при инициировании цепи, может инициировать $10^3 - 10^5$ реакций на этапе развития цепного процесса.

На Рис. 10 показано изменение затрат энергии на проведение химических превращений на различных этапах цепного процесса радиационно-термического крекинга метана. При температуре ниже 700К, когда термическое инициирование реакции не происходит, при воздействии импульсного электронного пучка возникают активные центры – свободные радикалы, ионы или возбужденные молекулы, которые могут начать цепную реакцию. Такая реакция будет проходить при температуре на 150-200 градусов ниже обыч-



ного термического процесса с той же скоростью, так как воздействие плазмы облегчило наиболее энергоемкую стадию – инициирование реакции.

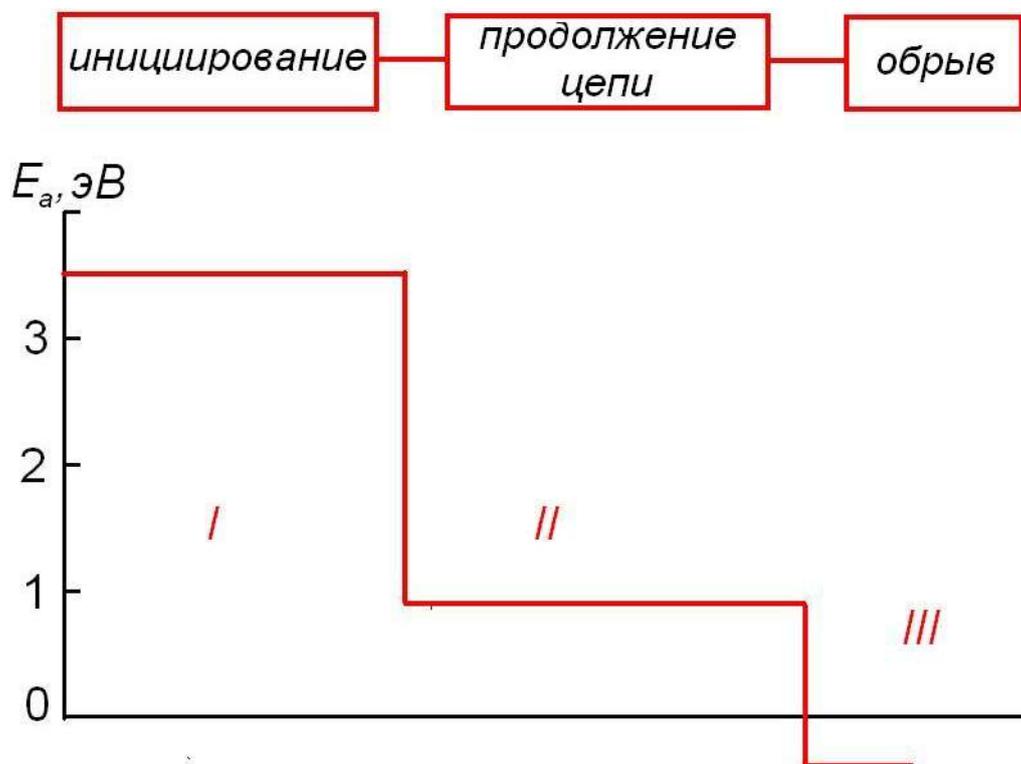


Рис. 10. Диаграмма энергозатрат на стадиях цепного процесса конверсии метана

Кроме того, при большой длине цепи химического процесса электрофизическая установка обеспечивает незначительную часть полных затрат энергии на конверсию сырья. Основной источник энергии в этом случае – тепловая энергия исходного реакционного газа или энергия экзотермических элементарных химических реакций цепного процесса (например, реакции окисления или полимеризации). Это значительно снижает энергозатраты на проведение химического процесса. Проведение химического процесса при температуре ниже равновесной позволяет синтезировать соединения, неустойчивые при более высоких температурах или селективность синтеза которых при высоких температурах низка. Снижение температуры цепного химического процесса при радиационном воздействии аналогично каталитическому эффекту. Но цепной процесс может протекать полностью в газовой фазе, что значительно увеличивает скорость реакции по сравнению с гетерофазным каталитическим процессом. Перечисленные особенности протекания цепных химических процессов в условиях воздействия плазмы показывают перспективность их применения в крупнотоннажном химическом производстве.

С момента открытия цепных реакций М. Боденштейном в 1913 году обнаружено много разных типов цепных реакций – неразветвленные цепные реакции, цепные реакции с квадратичным разветвлением, цепные реакции с вырожденным разветвлением, цепные реакции с энергетическим разветвлением и др.



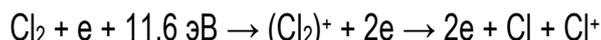
2.1.1. Неразветвленные цепные реакции

Примером неразветвленной цепной реакции является реакция синтеза хлористого водорода из смеси молекул хлора и водорода. В 1916 году В. Нернст (Нобелевская премия, 1920 год) предложил механизм цепных реакций с участием атомов Cl.

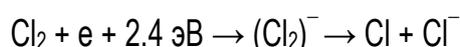
Инициирование цепного процесса электронным ударом.

В плазме, образуемой электрическим разрядом в смеси газов $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ возможны следующие процессы:

1. Диссоциативная ионизация:



2. Диссоциативное прилипание электрона



3. Диссоциация при неупругом столкновении



Развитие цепного процесса

На стадии развития цепи протекают реакции:



Атом Cl, образовавшийся в реакции (2), идентичен атому Cl, вступившему в реакцию (1), поэтому последовательность реакций может повториться много раз (10^5 - 10^6), как повторяются звенья цепи.

Обрыв цепи

При образовании хлористого водорода из смеси $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ активными частицами, продолжающими цепь, являются атомы H и Cl. Скорость реакции (2) гораздо выше скорости реакции (1), поэтому концентрация атомов водорода низкая и наиболее вероятна реакция обрыва цепи

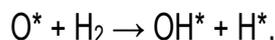
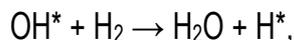
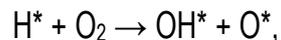


2.1.2. Цепные реакции с квадратичным разветвлением

Экспериментальные исследования показали, что существует класс цепных реакций, которые характеризуются тем, что при взаимодействии активной частицы с исходным веществом наряду с продуктом реакции образуется более чем одна новая активная частица. В этом случае в ходе реакции число активных частиц непрерывно увеличивается, что приводит к резкому возрастанию ее скорости. Такая реакция может завершиться



взрывом. Так, в случае реакций H_2 с O_2 цикл продолжения цепи складывается из реакций [21]:



Такой цикл реакций называют циклом продолжения цепи с квадратичным разветвлением. Каждая из образованных частиц H^* и OH^* начинают новый цикл продолжения цепи. В результате этого их концентрация и соответственно скорость реакции лавинообразно нарастают, и вся реакция завершается за доли секунды в режиме вспышки горючей смеси. Важно отметить, что теплота реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, равная 483 кДж/моль, не сразу превращается в кинетическую энергию продуктов реакции, а частично трансформируется в химическую энергию активных химических частиц H^* и OH^* .

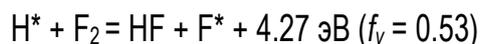
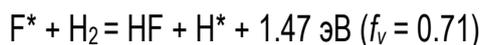
Очевидно, что как разветвленные могут протекать только экзотермические реакции - окисление водорода, паров фосфора и серы, метана и других углеводородов, сероуглерода CS_2 , монооксида углерода, силана SiH_4 , разложение NCl_3 . Для всех этих реакций характерно существование так называемого полуострова воспламенения - области давления и температуры, при которых протекает реакция.

2.1.3. Цепные реакции с вырожденным разветвлением

Такое название получили многочисленные радикально-цепные реакции, для которых характерно образование промежуточных метастабильных продуктов. По достижении некоторой максимальной скорости реакция замедляется. Характерное время их протекания не доли секунды, а десятки минут и часов. Наиболее изученные цепные реакции с вырожденным разветвлением - окисление углеводородов. Более подробно эти реакции будут рассмотрены в разделе 2.4.

2.1.4. Цепные реакции с энергетическим разветвлением

Ранее при рассмотрении механизмов реакций с квадратичным разветвлением исходили из представления о том, что размножение активных частиц может осуществляться лишь в реакциях атомов и радикалов. Но в ходе цепного превращения может происходить размножение активных частиц и в реакциях с участием молекул продуктов, несущих на себе избыточную энергию [21, 22]. Поясним это на примере реакции фтора с водородом. В звене цепи фторирования водорода

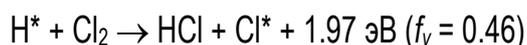


образуются колебательно - возбужденные молекулы фтористого водорода. Энергии таких молекул достаточно, чтобы при столкновении с молекулами фтора последние распались на атомы, т. е. чтобы произошло размножение активных частиц в системе (энергия



связи молекулы F_2 равна 1.4 эВ [2]). Новый, неизвестный ранее тип разветвлений получил название энергетических.

Впервые механизм разветвления, включающий передачу энергии от возбужденных частиц, был предложен Н.Н. Семеновым [23] для окисления фосфора, а также для хлорирования водорода, где некоторые явления заставляли предполагать существование разветвленных цепей. В последнем случае предполагалась передача энергии от возбужденной молекулы HCl , продукта элементарной реакции



исходной молекуле Cl_2 . Если бы вся энергия реакции была сосредоточена на молекуле HCl и был возможен ее перенос на молекулу Cl_2 , то это существенно облегчило бы мономолекулярный разрыв связи $Cl-Cl$, энергия диссоциации которой равна 2.53 эВ. Однако в своем первоначальном виде этот механизм в настоящее время встречает серьезные возражения. Прежде всего, энергия реакции распределяется между продуктами далеко не самым благоприятным образом, но важнее всего то, что вероятность многоквантовых энергетических переходов между молекулами очень мала, и даже при такой большой длине цепи, как в реакции водорода с хлором (10^5 - 10^6 звеньев) недостаточна для разветвления [9].

Однако может быть и другой механизм разветвления с участием возбужденных частиц, в котором не происходит физического переноса энергии возбуждения от одной частицы к другой. Физический перенос- процесс, не включающий химической реакции. Прежде всего энергия возбужденной молекулы, образовавшейся в элементарном процессе цепной реакции, в некоторых случаях может превышать энергию диссоциации слабейшей связи этой молекулы. В таком случае возможен ее спонтанный мономолекулярный распад с образованием атомов или радикалов. Здесь необходим не межмолекулярный, а внутримолекулярный перенос энергии, с концентрацией ее на слабейшей связи возбужденной частицы. Но условие для мономолекулярного разветвления выполняется не часто. В большинстве случаев в цепных реакциях энергия любой связи образующейся молекулы превышает энергию, выделяющуюся в элементарном акте.

Энергия, сосредоточенная в первый момент в молекуле продукта реакции, может быть достаточной или почти достаточной для разрыва связи в исходной молекуле. Если между молекулами возможно химическое взаимодействие с образованием химического комплекса, то вероятность межмолекулярного переноса энергии значительно возрастает. Очевидно, сильное возмущение энергетических уровней в молекуле в момент реакции облегчает энергетические переходы. Получающаяся при распаде комплекса богатая энергией молекула исходного соединения может вызвать разветвление, распадаясь по мономолекулярному механизму.

В работе [23] авторы предположили, что еще более вероятно разветвление, когда возможно бимолекулярное взаимодействие возбужденной молекулы продукта с молекулой исходного реагента с образованием атомов и радикалов. Механизм такого взаимодействия для валентно-насыщенных молекул описан в работе [22]. Реакция молекул R_1X



и YR_2 по схеме $R_1X + YR_2 \rightarrow R_1 + XY + R_2$ может идти с низкой энергией активации. Если одна из молекул (продукт реакции) возбуждена, и энергия возбуждения перекрывает энергию активации реакции с исходной молекулой, то бимолекулярное взаимодействие по этой схеме (т. е. в этом случае разветвление) может произойти вообще без дополнительной энергии активации, либо с малой энергией активации.

Рассмотрим условия, которые должны выполняться для осуществления разветвлений такого типа. Прежде всего, один из элементарных процессов развития цепи должен быть сильно экзотермичным. Чем больше энергии выделяется при образовании молекулы продукта, тем, при прочих равных условиях, более вероятно ее использование при разветвлении цепи. Однако не все формы энергии возбуждения могут быть использованы с одинаковой вероятностью. Поступательная энергия оказывается бесполезной как для бимолекулярного, так и для мономолекулярного механизма разветвления, так как при соударениях очень быстро, почти с частотой соударений, происходит ее диссипация (см. главу 1), а внутримолекулярное ее превращение невозможно. Почти теми же свойствами обладает вращательная энергия, сосредоточенная на низких вращательных уровнях.

Электронно-возбужденные частицы обладают большим временем жизни, и передача больших количеств энергии в этом случае является возможной. Однако первый возбужденный электронный уровень молекулы продукта должен быть достаточно низок, чтобы произошло его возбуждение в химической реакции, и в то же время достаточно высок, чтобы за его счет произошел необходимый для разветвления разрыв связи. Учитывая, кроме того, что вероятность электронного возбуждения в химических реакциях обычно невелика, можно сделать вывод, что такого рода разветвление должно осуществляться лишь в редких случаях.

Значительно более распространенным, по мнению авторов [7, 24], является разветвление за счет колебательного возбуждения молекулы продукта. Колебательно-возбужденные частицы обладают во многих случаях достаточным временем жизни для взаимодействия по моно- и бимолекулярному механизму. Сюда же, по-видимому, относятся частицы с энергией на высоких вращательных уровнях, где вращательные переходы при больших квантовых числах становятся сравнимыми по величине с обычными колебательными переходами. Как было показано для возбужденных молекул HCl , вращательная релаксация для высоких уровней становится по времени сравнимой с колебательной.

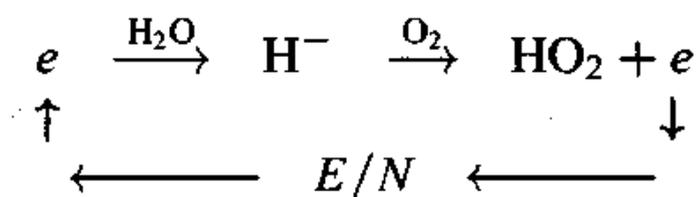
Открытие явления разветвления цепей в химических реакциях было удостоено Нобелевской премии за 1957 год. В своей Нобелевской лекции Н.Н. Семенов, касаясь перспектив развития и применения цепных реакций, отмечал, что проникающее излучение найдет применение для инициирования цепных процессов в газах.

2.1.5. Цепные реакции с участием электрона

При наложении внешнего электрического поля на химически реагирующую плазму возможно участие свободных электронов в качестве активной частицы цепного процесса. В этом случае в промежуток времени между освобождением электрона (при ионизации



молекулы) и образованием отрицательного иона электрон набирает дополнительную кинетическую энергию во внешнем электрическом поле. Схема такого процесса впервые предложена в работах Ю.Н. Новоселова. Им на основе самосогласованной модели проведен численный анализ кинетики плазмохимических реакций, инициируемых в низкотемпературной плазме газового разряда в смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ атмосферного давления. Рассмотрен цепной механизм образования радикалов в ионно-молекулярных процессах с участием молекул воды и кислорода, который позволяет значительно сократить затраты энергии на получение продуктов окисления. Показано, что в условиях несамостоятельного разряда атмосферного давления, инициируемого электронным пучком, энергозатраты на образование молекулы метанола могут быть в 4-5 раз меньше, чем в самостоятельном разряде, и составлять несколько единиц электрон-вольт. Особое внимание уделено ионно-молекулярным процессам, которые могут привести к появлению таких радикалов. В частности, цепочка реакций



дает радикалы OH , HO_2 и электрон, который может многократно участвовать в их образовании, получая необходимую энергию от электрического поля.

2.2. Цепные химические процессы при внешнем воздействии

Инициирование и развитие цепных процессов в условиях внешнего воздействия стало объектом активных исследований только в последние 10-15 лет. Развитие цепных процессов, таких как окисление водорода, крекинг углеводородных газов, парциальное окисление метана и др. в равновесных условиях хорошо изучено. Изменение условий развития цепного процесса интересно с точки зрения синтеза новых продуктов или устранения недостатков, прежде всего взрывоопасности.

2.2.1. Цепной процесс окисления водорода

Одним из наиболее изученных цепных процессов является газофазное окисление водорода. В данном разделе представлен обзор теоретических и экспериментальных работ по инициированию воспламенения кислородводородной и воздушно-водородной смеси лазерным или ионизирующим излучением. Показано, что импульсное возбуждение газовой смеси электронным пучком позволяет сместить первый предел воспламенения в область температур ниже 300К при давлении смеси 100-120 Торр. Измерения поглощенной дозы электронного пучка показали, что температурное смещение первого предела воспламенения при импульсном радиолитическом процессе значительно превосходит величину, полученную другими авторами численным моделированием импульсного радиолитического процесса стехиометрической смеси кислорода с водородом. Представлены результаты экспериментального



исследования кинетики процесса окисления водорода при воспламенении импульсным электронным пучком. Показано, что процесс имеет колебательный характер, аналогичный режиму холодных пламен при окислении углеводородов. Выполнен анализ возможных механизмов автоколебаний процесса окисления водорода. Показано, что колебания давления в реакторе не могут быть связаны с формированием стоячих акустических волн. Наиболее вероятная причина - неизотермический характер протекающего цепного процесса и нарушение условий развития цепи с ростом температуры. Приведены результаты исследования степени выгорания смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и неравновесной конденсации паров воды.

2.2.2. Исследование периода индукции воспламенения при внешнем воздействии на кислород - водородную смесь

Существенным недостатком для технологического применения цепной реакции окисления водорода является значительная задержка (период индукции) воспламенения. На Рис. 11 приведены зависимости изменения давления в реакторе при развитии цепного процесса окисления водорода в равновесных условиях, отражающие наличие периода индукции [21].

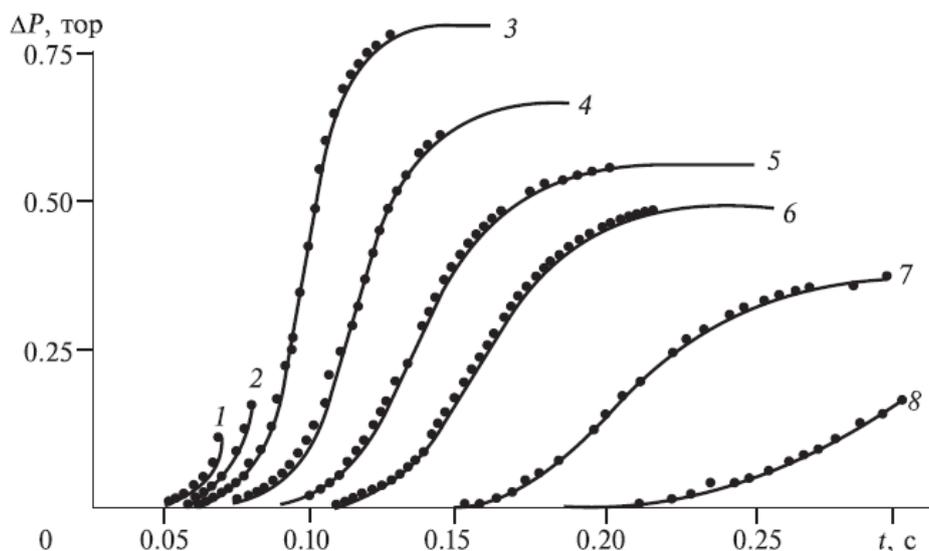


Рис. 11. Кривые кинетики окисления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при $485\text{ }^\circ\text{C}$ и различных начальных давлениях: 1 - 8.2 Торр, 2 - 7.8 Торр, 3 - 7.4 Торр, 4 - 7.1 Торр, 5 - 6.8 Торр, 6 - 6.4 Торр, 7 - 6.1 Торр, 8 - 5.8 Торр

Зависимости периода индукции от исходного давления стехиометрической смеси кислорода и водорода для равновесных условий показаны на Рис. 12.

Для уменьшения периода индукции воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в работе [25] предложено использовать импульсное лазерное возбуждение смеси газов. В работе показано, что возбуждение молекул O_2 резонансным лазерным излучением с $\lambda = 762\text{ нм}$ приводит к появлению новых каналов образования O , H и OH и ускорению воспламене-



ния исходной смеси. На Рис. 13 представлены расчетные зависимости периода индукции воспламенения от начальной температуры стехиометрической кислород-водородной смеси при давлении 1 кПа в случае воздействия лазерного излучения длительностью 1 мс и различными значениями плотности излучения.

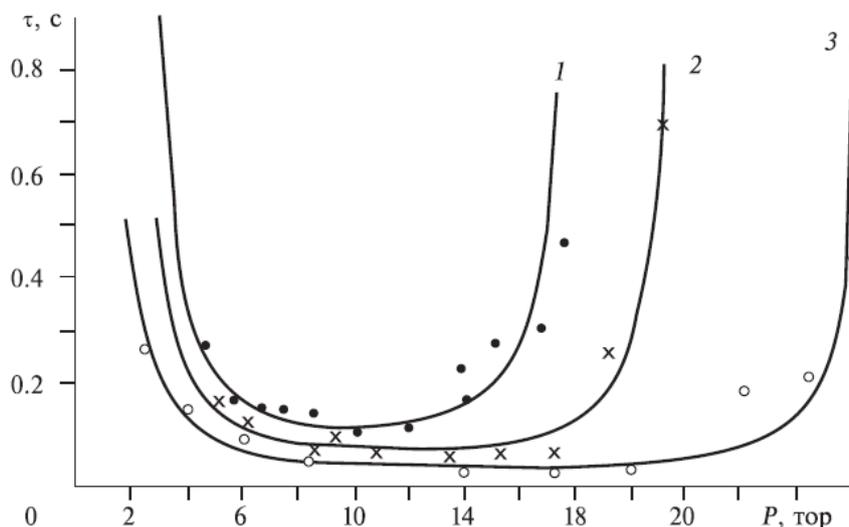


Рис. 12. Связь между периодом индукции воспламенения и давлением смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при различных температурах: 1 - 435 °С; 2 - 445 °С; 3 - 458 °С. Кривые - расчет.

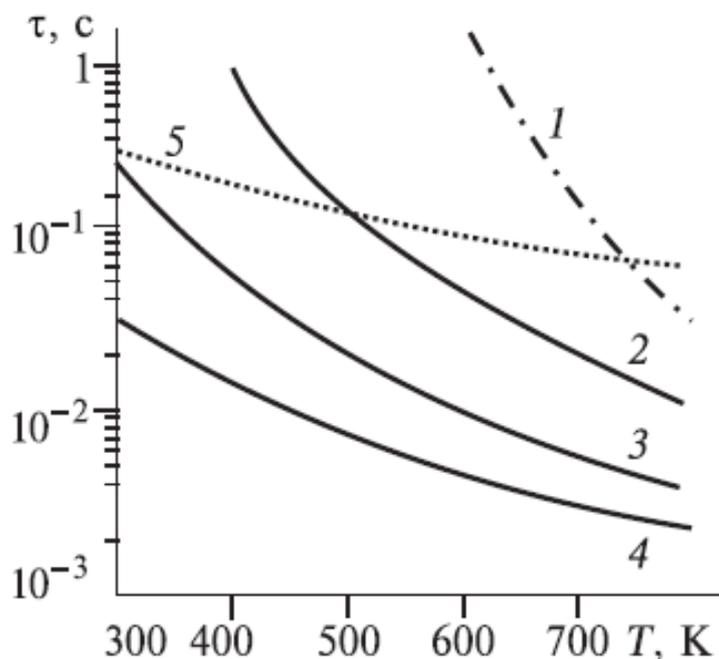


Рис. 13. Зависимость периода индукции от температуры в случае воздействия лазерного излучения ($\lambda = 762 \text{ нм}$) с энерговкладом 0 (1), 0.017 (2), 0.082 (3) и 0.15 (4) эВ/молек. Кривая 5 - зависимость от температуры времени диффузии водорода из области возбуждения.



Для энергии лазерного излучения 0.082 эВ/молек. при температуре 300К период индукции по расчетам составляет 0.2 с. При температуре 735К и давлении 1 кПа период индукции воспламенения кислород-водородной смеси сокращается при воздействии лазерного излучения с энерговкладом 0.082 эВ/молек. с 0.15 с до 0.005 с. В равновесных условиях для воспламенения кислород-водородной смеси при таком давлении необходимо нагреть смесь газов до температуры выше 758К (см. Рис. 13), что соответствует энерговкладу более 0.13 эВ/молек. кислорода или водорода.

Влияние начального давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ на величину задержки воспламенения в случае возбуждения молекул кислорода излучением с $\lambda = 762$ нм при различных значениях плотности излучения иллюстрирует Рис. 14 [25].

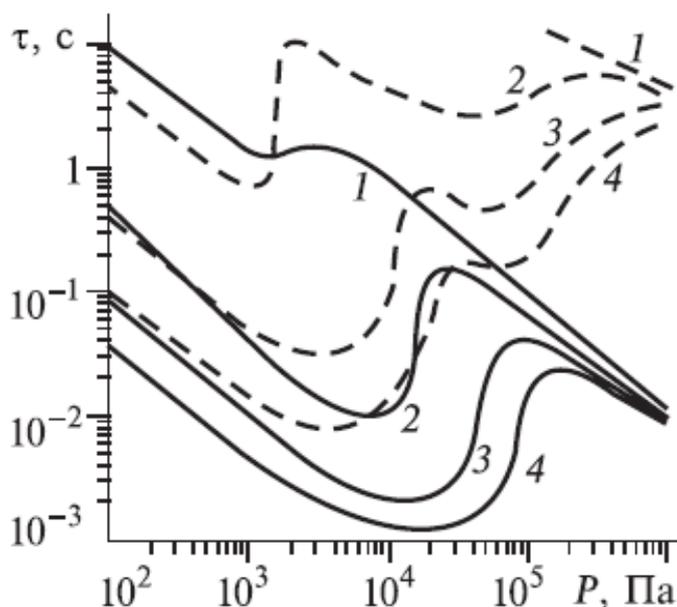


Рис. 14. Зависимость периода индукции от давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при воздействии на смесь при $T = 400$ и 600K (штриховые и сплошные кривые соответственно) излучения с $\lambda = 762$ нм при энерговкладе излучения 0 (1), 0.017 (2), 0.082 (3) и 0.15 эВ/молек. (4).

Расчеты показывают, что возбуждение молекул кислорода лазерным излучением приводит к значительному уменьшению периода индукции. Например, при энерговкладе 0.15 эВ/молек. и температуре 400К величина периода индукции при давлении 10 кПа в 600 раз меньше, чем при отсутствии излучения. Важно отметить, что величина энергии, идущей на возбуждение одной молекулы кислорода, значительно меньше ее энергии диссоциации. Для диссоциации молекулы O_2 в основном электронном состоянии (этот процесс инициирует цепной механизм воспламенения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ вследствие образования атомов O) необходимо затратить 5.8 эВ [2].

В работе [26] теоретически рассмотрены особенности инициирования горения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ с добавлением 5% H_2O при возбуждении асимметричных колебаний молекул воды резонансным инфракрасным лазерным излучением ($\lambda = 2.66$ мкм). Показано, что вследствие колебательного возбуждения молекул воды возникают новые интенсивные



каналы образования химически активных атомов О, Н и радикалов ОН. Это приводит к интенсификации цепного механизма горения смесей $H_2/O_2/H_2O$ и, как следствие, к уменьшению времени индукции. Расчетные зависимости периода индукции для области возбуждения смеси газов диаметром 10 см при различных значениях потока энергии лазерного излучения, от начальной температуры смеси показаны на Рис. 15.

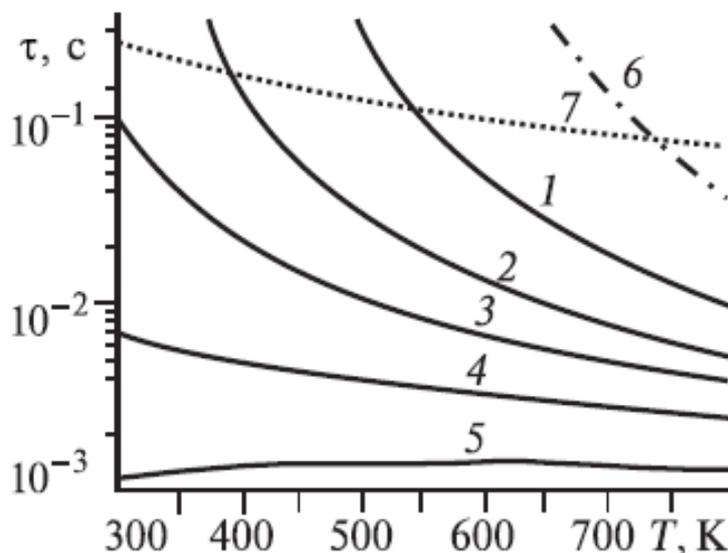


Рис. 15. Зависимость периода индукции воспламенения от температуры при воздействии импульса излучения длительностью 0.1 мс и плотности лазерного излучения 1, 2, 3, 5, 10 Дж/см² (сплошные линии 1-5) и при отсутствии излучения (6). Кривая 7 - зависимость времени диффузии атомов водорода от температуры

Состав смеси $H_2/O_2/H_2O = 0.633/0.317/0.05$, давление 1 кПа. Видно, что воздействие лазерного излучения приводит к существенному уменьшению периода индукции.

На Рис. 16 приведены схемы формирования цепных процессов. В работе [27] проведен анализ особенностей кинетики горения смесей H_2 - воздух с небольшими (<1%) добавками озона при возбуждении асимметричных колебаний молекул O_3 лазерным излучением CO_2 -лазера с длиной волны 9.7 мкм. Показано, что воздействие излучения приводит к ускорению столкновительной диссоциации молекул O_3 , интенсификации цепного механизма воспламенения, уменьшению периода индукции и к снижению температуры воспламенения. Авторы отмечают, что возбуждение асимметричных колебаний молекул O_3 излучением CO_2 -лазера в 10^4-10^3 раз более эффективно, чем рассматриваемый в настоящее время метод иницирования горения, основанный на локальном нагреве среды излучением ИК-диапазона.

В работе [28] теоретически показано, что при иницировании воспламенения водородо-воздушной смеси (5% H_2 +воздух) импульсным сильноточным разрядом в форме высокоскоростной волны ионизации существенно сокращается период индукции воспламенения (см. Рис. 17).



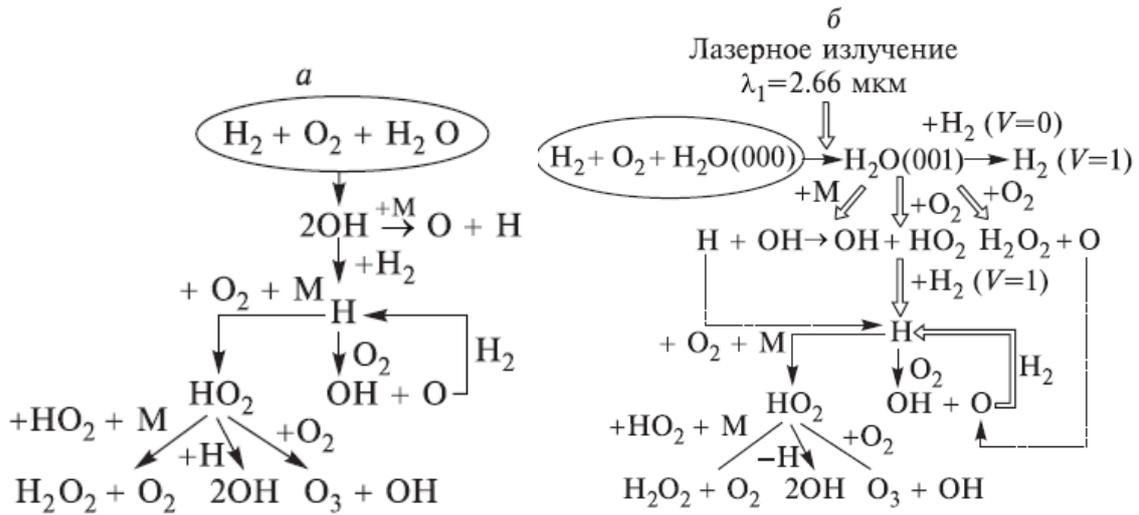


Рис. 16. Схемы формирования цепного механизма при воспламенении смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в случае отсутствия возбуждения молекул H_2O (а) и в случае возбуждения асимметричных колебаний H_2O излучением с $\lambda = 2.66 \text{ мкм}$ (б)

По расчетам, при давлении 76 Торр, температуре 770К и энерговыкладе 2.3 мэВ/молек. (0.1 Дж/см^3) период индукции сокращается с 10^3 с (при отсутствии воздействия) до 0.5 мс.

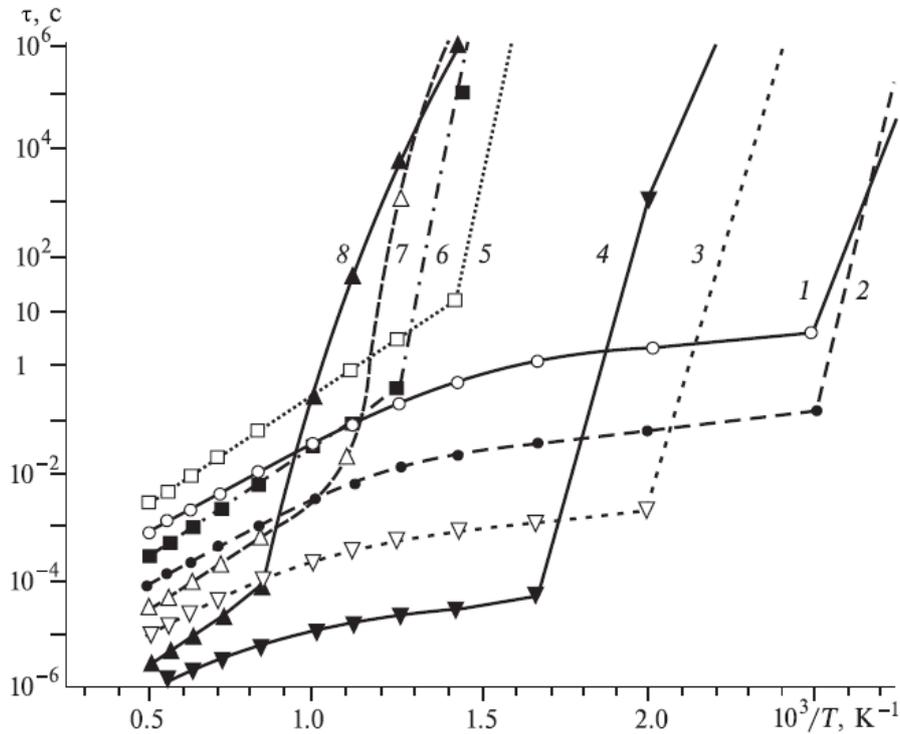


Рис. 17. Зависимость периода индукции воспламенения от температуры в условиях термического (5-8) и комбинированного (1-4) иницирования: $P = 0,001$ (1, 5), $0,01$ (2, 6), $0,1$ (3, 7), 1 атм (4, 8)



В работе [29] теоретически исследовано поведение стехиометрической водородно-воздушной смеси при воздействии на нее непрерывного ионизирующего излучения. Показано, что с ростом интенсивности облучения и давления период индукции цепной реакции окисления H_2 уменьшается. В расчетах окончание периода индукции фиксировалось по скачкообразному увеличению температуры системы. На Рис. 18 приведена зависимость периода индукции от начальной температуры процесса при различных интенсивностях облучения.

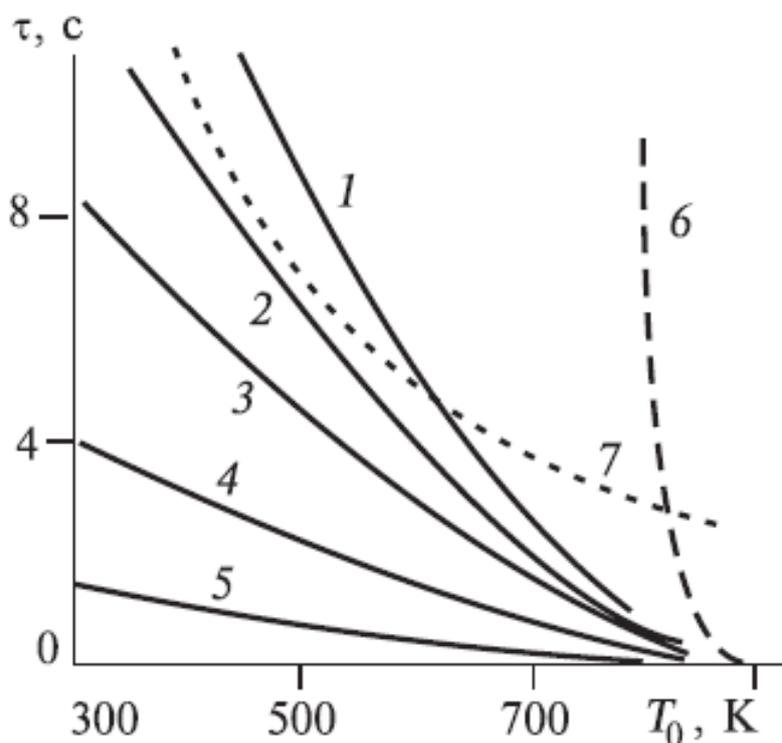


Рис. 18. Зависимость периода индукции от начальной температуры T_0 при интенсивности облучения 0.05 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 1 (4) и 10 кГр/с (5). $P = 0.1$ МПа. Кривая 6 - период индукции в случае отсутствия ионизирующего излучения, кривая 7 - значения времени диффузии атомов водорода

Показаны также значения времени дрейфа атомов водорода, вычисленные для области диаметром 5 см. Видно, что с увеличением интенсивности облучения величина периода индукции снижается. На Рис. 19 приведены результаты варьирования давления.

В работах [30, 31] представлены экспериментальные исследования изменения периода индукции при воспламенении стехиометрической смеси кислорода и водорода импульсным электронным пучком. Работы выполнены на сильноточном электронном ускорителе ТЭУ-500 [32]. Параметры электронного пучка: кинетическая энергия электронов 450-500 кэВ, длительность импульса на полувысоте 60 нс, энергия в импульсе до 200 Дж, диаметр пучка 5 см. Электронный пучок инжектировался в замкнутый реактор – цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 9 см и объемом 1.6 литра. Давление в реакторе контролировали малоинерционным датчиком давления [33].



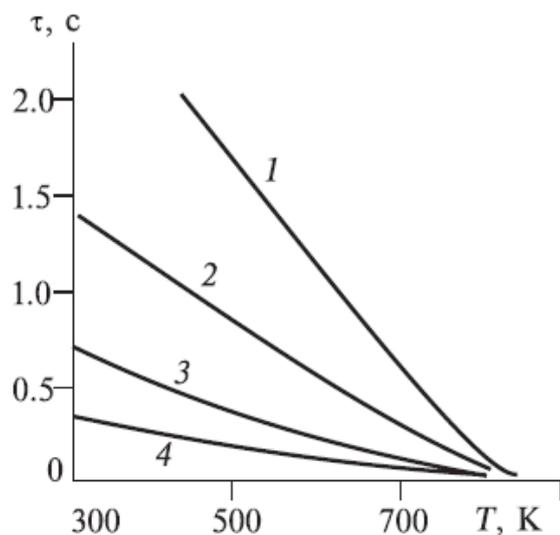


Рис. 19. Зависимость периода индукции от начальной температуры T при давлении 0.05 (1), 0.1 (2), 0.2 (3) и 0.4 МПа (4). Интенсивность излучения 10 кГр/с [29].

Изменение давления в реакторе после ввода пучка электронов показано на Рис. 20.

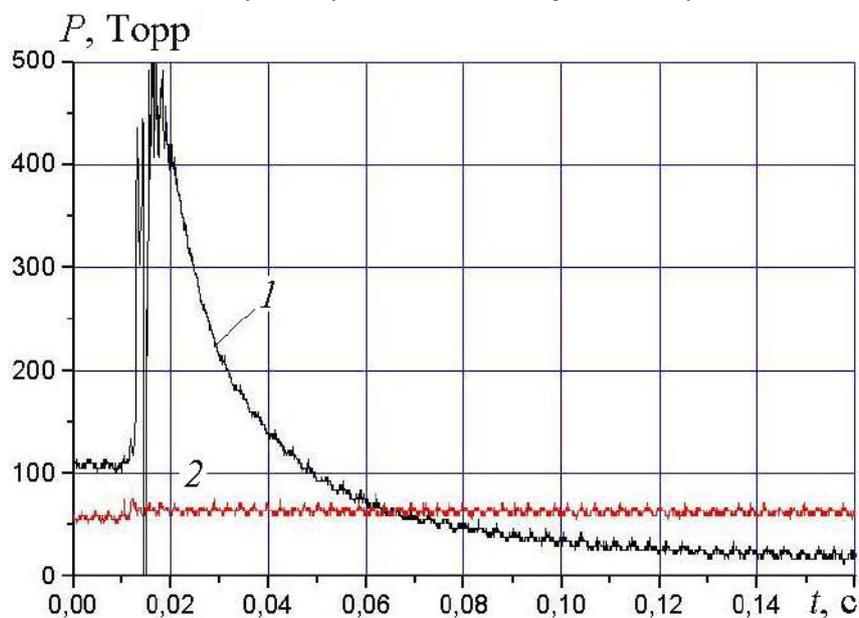


Рис. 20. Изменение давления в реакторе, заполненном стехиометрической смесью кислорода и водорода, после инъекции импульсного электронного пучка при воспламенении смеси (1) и при отсутствии воспламенения (2)

Начальная температура газовой смеси составляла 300К. При начальном давлении в реакторе 110 Торр (кривая 1) воздействие электронного пучка инициирует цепную реакцию окисления, которая сопровождается выделением энергии и нагревом газа, что вызывает рост давления в замкнутом реакторе. Импульсный радиолиз приводит к значительному сокращению периода индукции. На Рис. 21 приведены осциллограммы изменения давления в замкнутом реакторе, заполненном стехиометрической смесью кислорода



и водорода, в начальный период после инжекции электронного пучка. Моменту инжекции электронного пучка ($t = 0$) соответствует выброс на осциллограмме, обусловленный электрическим сигналом в регистрирующей аппаратуре при срабатывании импульсного ускорителя. Из Рис. 21 видно, что время задержки между моментом инжекции импульсно-го электронного пучка в реактор со смесью $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и началом существенного увеличения давления в реакторе (период индукции) составляет единицы миллисекунд. Это существенно меньше расчетных значений периода индукции в близких условиях. Например, для энергии лазерного излучения 0.082 эВ/молек. (поглощенная доза 260 кГр) при температуре 300K период индукции по расчетам составлял 0.2 с [25].

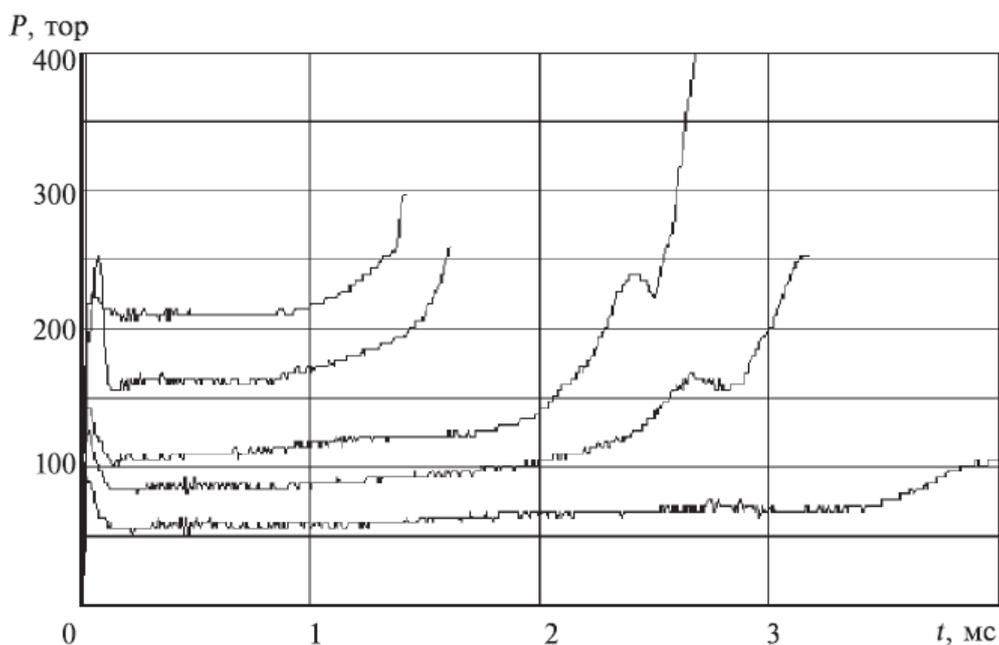


Рис. 21. Изменение давления (начальная часть) в реакторе, наполненном смесью $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при разных исходных давлениях смеси. Начальная температура 300K

Аналогично процессам самовоспламенения стехиометрической смеси кислорода и водорода в равновесных условиях [22], при воздействии импульсного электронного пучка обнаружено изменение периода индукции при изменении начального давления смеси газа. На Рис. 22 приведена зависимость периода индукции воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ от исходного давления реакгентной смеси. Зависимость периода индукции от давления имеет форму, характерную для цепных процессов - увеличение периода индукции вблизи пределов воспламенения (см. Рис. 12). Увеличение объема реактора снижает ингибирующее действие стенок реактора на развитие цепного процесса, что увеличивает скорость развития цепного процесса и соответственно вызывает уменьшение периода индукции (см. кривую 2 Рис. 22). Это подтверждает, что в условиях воздействия импульсного электронного пучка на стехиометрическую кислород-водородную смесь окисление водорода осуществляется в цепном процессе.



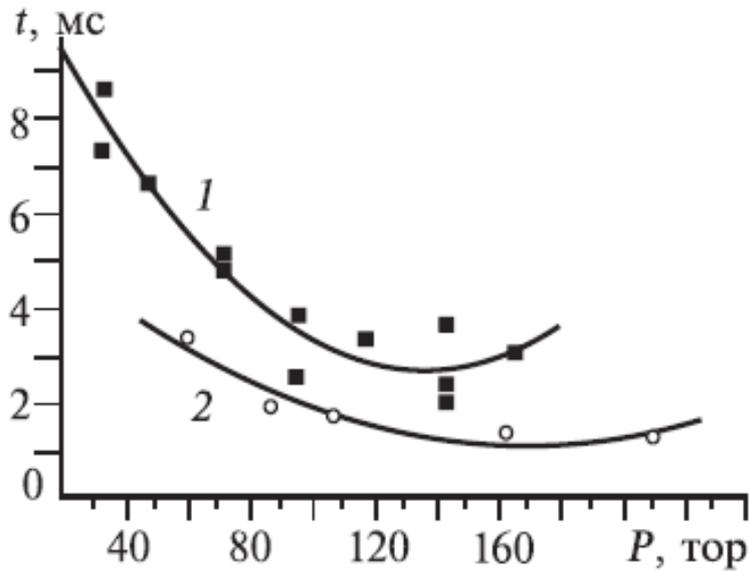


Рис. 22. Зависимость периода индукции от исходного давления смеси газов в реакторе для разных реакторов: объемом 1.6 литра (1) и 3.2 литра (2)

Если при инжекции электронного пучка в газовой смеси не происходит химических реакций, то вся энергия электронного пучка, поглощенная газом, расходуется на его нагрев. По изменению давления в реакторе можно оценить энергию пучка электронов, поглощенную газом. На Рис. 23 показано более подробно изменение давления в реакторе после ввода электронного пучка в случае отсутствия воспламенения (кривая 2 Рис. 20).

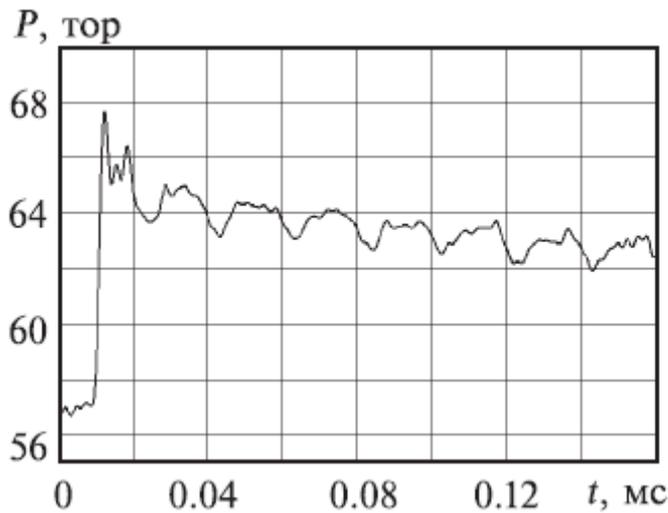


Рис. 23. Изменение давления в реакторе, заполненном стехиометрической смесью кислорода и водорода, после инжекции импульсного электронного пучка при отсутствии воспламенения

Видно, что уменьшение давления в реакторе (из-за охлаждения газа) после резкого увеличения происходит достаточно медленно и быстрогодействия датчика давления достаточно для регистрации полного изменения давления в реакторе. Для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при инжекции электронного пучка в реактор объемом 1.6 литра при отсутствии воспла-



менения (начальное давление газовой смеси 57 Торр) изменение давления составило 8 Торр, начальная температура 300К. Этому изменению давления соответствует диссипация 6.5 Дж электронного пучка. Масса газовой смеси в реакторе при этом равна 0.057 г. Тогда поглощенная доза электронного пучка составит 114 кДж/кг или 114 кГр. Эта верхняя граница величины поглощенной дозы электронного пучка, так как если электронный пучок инициирует реакцию окисления части водорода в смеси, то энергия этой экзотермической реакции даст вклад в нагрев смеси газов в реакторе.

При постоянной плотности электронного пучка на входе реактора величина поглощенной дозы не зависит от давления смеси газов в реакторе (в области низких давлений). Это обусловлено тем, что при низких давлениях значительная часть электронов пучка проходит через весь реактор без рассеяния на молекулах газа. При повышении давления в реакторе доля энергии электронов пучка, поглощенной в газе, увеличивается. Но поглощенная доза (отношение поглощенной энергии к массе газа в реакторе) остается в среднем постоянной [33]. Поэтому при инициировании воспламенения электронным пучком поглощенная доза также не превышает 114 кГр. Зависимость энергии, поглощенной в объеме реактора (заполненном азотом) от давления азота показана на Рис. 24 (кривая 1).

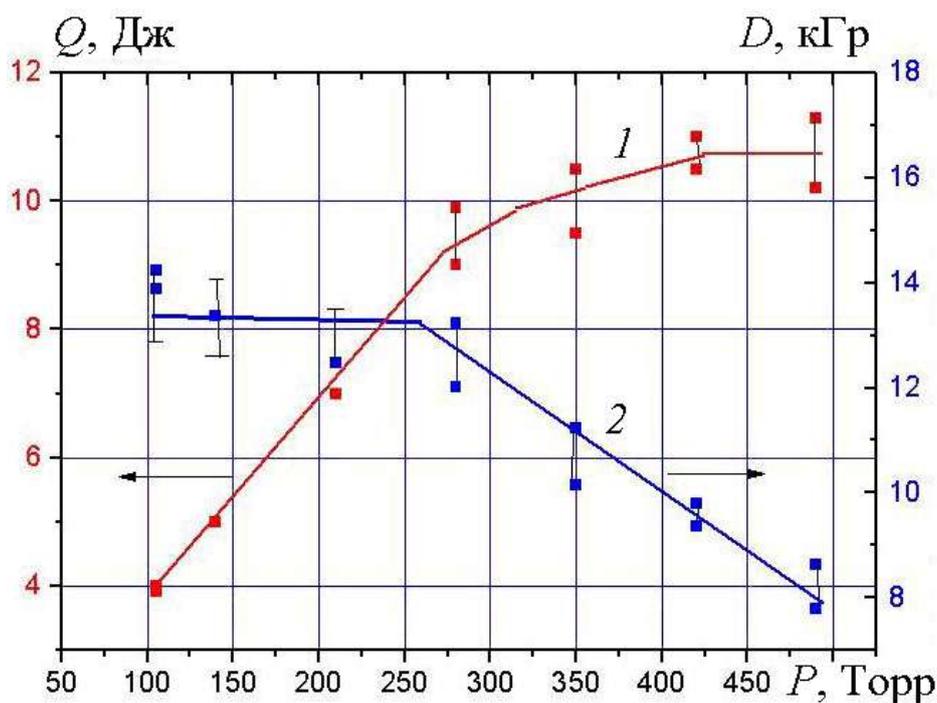


Рис. 24. Зависимость полной энергии электронного пучка, поглощенной азотом (1) и поглощенной дозы (2), от давления в реакторе

Полученные значения поглощенной дозы в азоте (16.5 ± 0.5 кГр) близки к значениям, приведенным в других работах. Для ускорителя "Терек-1Р" (1.5 МэВ, 15 кА, 35 нс) поглощенная доза равнялась 10.2 кГр ($3 \cdot 10^{-3}$ эВ на 1 молекулу). Использование магнитной "пробки" в конце реактора позволило повысить поглощенную дозу до 18 кГр [34]. На уско-



рителе, предназначенном для накачки мощных газовых лазеров (2 МэВ, 80 кА, 65 нс), поглощенная доза равнялась 18.5 кГр [35].

Для сравнения эффективности разных видов воздействия на инициирование воспламенения кислород-водородной (или водородвоздушной) смеси значения периода индукции для близких условий приведены в таблице 5. В области высоких температур, когда воспламенение кислород-водородной смеси возможно и при отсутствии внешнего воздействия, лазерное или ионизирующее излучение вызывает резкое ускорение воспламенения и сокращение периода индукции. В области низких температур внешнее воздействие с низким энерговкладом, не превышающим единиц процентов от энергии диссоциации исходных молекул, инициирует воспламенение.

Таблица 5.

Вид внешнего воздействия	Смесь газов	Давление	Температура	Энерговклад, эВ/молек	Период индукции
Без воздействия	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6 Торр	730К	0	0.15 с
Без воздействия	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	25 Торр	730К	0	0.2 с
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6 Торр	300 К	0.082	0.2 с
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6 Торр	600К	0.082	0.01 с
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100 Торр	400К	0.082	0.2 с
Лазер, $\lambda = 2.66$ мкм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 5\% \text{H}_2\text{O}$	7.6 Торр	300К		
Импульсный разряд	5% H_2 +воздух	76 Торр	770К	0	10^3 с
Импульсный разряд	5% H_2 +воздух	76 Торр	770К	0.23	$5 \cdot 10^{-4}$ с
Импульсный разряд	5% H_2 +воздух	7.6 Торр	400К	2.3	0.1 с
Непрерывное ионизирующее излучение	Водородно-воздушная смесь	380 Торр 0.05 МПа	400К	0.003 (20 кГр)	2 с
Импульсный электронный пучок	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100 Торр	300К	0.013 (114 кГр)	0.003 с

Выполненный анализ теоретических и экспериментальных данных показывает, что в сравнимых условиях ионизирующее излучение более эффективно для инициирования воспламенения, чем лазерное. При температуре 400К при воздействии лазерного излучения ($\lambda = 762$ нм) необходим энерговклад более 0.08 эВ/молек. для инициирования воспламенения. При непрерывном или импульсном радиолизе воспламенение происходит при энерговкладе ниже 0.01 эВ/молек. Импульсный радиолиз электронным пучком при этом приводит к более значительному снижению периода индукции, чем непрерывное ионизирующее излучение. При более низкой температуре и меньшем исходном давлении при воздействии импульсного электронного пучка период индукции составил 3 мс, что почти в 1000 раз меньше, чем для непрерывного излучения.



2.2.3. Исследование смещения пределов воспламенения стехиометрической кислород-водородной смеси при внешнем воздействии

Существенным недостатком (для технологического применения) цепной реакции окисления водорода является также высокая температура воспламенения, превышающая 700К. На Рис. 25 приведены пределы самовоспламенения кислород-водородной смеси в равновесных условиях [21]. В работе [25] показано, что возбуждение молекул O_2 резонансным лазерным излучением приводит к появлению новых каналов образования O , H и OH и снижению температуры самовоспламенения.

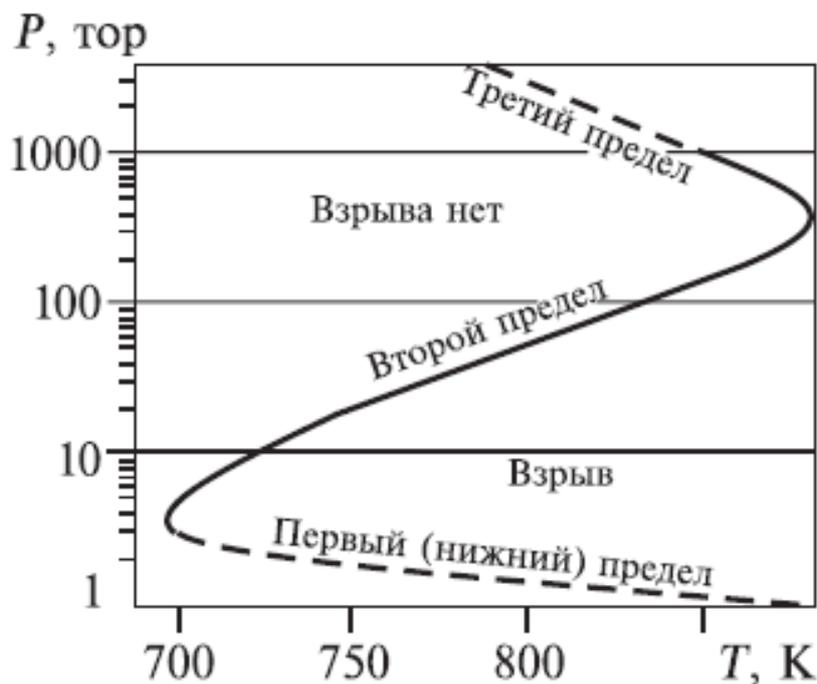


Рис. 25. Пределы воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом в сферическом сосуде диаметром 7.4 см, покрытом KCl . Первый и третий пределы экстраполированы (пунктир).

Теоретический анализ показал, что при лазерном возбуждении ($\lambda = 762$ нм, $\tau = 1$ мс) молекул кислорода с поглощенной дозой 260 кГр (0.082 эВ/молекулу) при давлении 100 Торр температура самовоспламенения смеси должна снизиться до 300К. Температуру воспламенения в первом приближении авторы определяли из равенства периода индукции и времени диффузии атомов водорода.

В работе [26] теоретически рассмотрены особенности инициирования горения смесей $H_2/O_2/H_2O$ при возбуждении асимметричных колебаний молекул воды резонансным инфракрасным лазерным излучением. Показано, что вследствие колебательного возбуждения молекул возникают новые интенсивные каналы образования химически активных атомов O , H и радикалов OH , что приводит к интенсификации цепного механизма горения смесей $H_2/O_2/H_2O$ и, как следствие, к уменьшению температуры воспламенения. Даже при небольшой энергии излучения, подведенной к газу (2.5 Дж/см²), температура вос-



пламенения стехиометрической смеси H_2/O_2 , содержащей всего 5 % H_2O , может быть уменьшена до 300К. При плотности лазерного излучения 1 Дж/см^2 температура воспламенения снижается до 540К по сравнению с 750К при отсутствии внешнего облучения.

В работе [28] теоретически показано, что при иницировании воспламенения водородо-воздушной смеси импульсным сильноточным разрядом в форме высокоскоростной волны ионизации при энерговкладе 810 кГр (0.1 Дж/см^3) и давлении 100 Торр, предел воспламенения может быть понижен на 300-500 градусов (начальная температура 800-2500К).

В работе [29] теоретически исследовано поведение водородно-воздушной смеси при воздействии на нее непрерывного ионизирующего излучения. Расчеты показывают, что при начальной температуре смеси $T_0 = 300\text{К}$ и размере области облучения 5 см равенство периода индукции и времени диффузии атомов водорода (что рассматривается авторами как температурный предел воспламенения) достигается для давления 0.1 МПа при интенсивности излучения 0.1 кГр/с, для давления 0.03 МПа при интенсивности 10 кГр/с и для давления 0.01 МПа при 500 кГр/с.

В работе [36] методом численного моделирования изучалось влияние начальной концентрации свободных радикалов и скорости радиолиза молекулярного водорода и кислорода на смещение пределов воспламенения стехиометрической водород-кислородной газовой смеси. Рассчитаны значения минимальной начальной концентрации (импульсный радиолиз) и минимальной скорости генерации (непрерывный радиолиз) атомов водорода и кислорода, с которых начинается уменьшение температуры воспламенения газовой смеси. Показано, что наиболее чувствительной к скорости радиолиза молекулярного водорода и кислорода является температура воспламенения в области первого и второго пределов. Результаты численного моделирования [36] показали, что заметное смещение пределов воспламенения при импульсном радиолизе начинается с величины начальной мольной доли атомов водорода в смеси $[H]_0 > 10^{-4}$. Результаты расчетов пределов воспламенения при величине $[H]_0 = 0.002$ показали, что температура воспламенения в области первого предела должна уменьшиться на 100-140 градусов (Рис. 26). Рассчитаем поглощенную дозу электронного пучка при начальной мольной доле атомов водорода (в смеси $2H_2 + O_2$) $[H]_0 = 0.002$. При радиационном выходе атомов водорода, равном 14.2 на 100 эВ [22] для наработки в 1 моле (при нормальных условиях) $0.002 \cdot N_A = 1.2 \cdot 10^{21}$ атомов водорода необходима энергия электронного пучка, равная 1350 Дж. Для массы газа в 1 моле 12.2 г поглощенная доза равна 110 кГр. Это величина поглощенной дозы электронного пучка, затраченной на разложение только молекул водорода. В смеси кислорода с водородом инжектируемый электронный пучок будет рассеиваться не только молекулами водорода, но и кислорода.



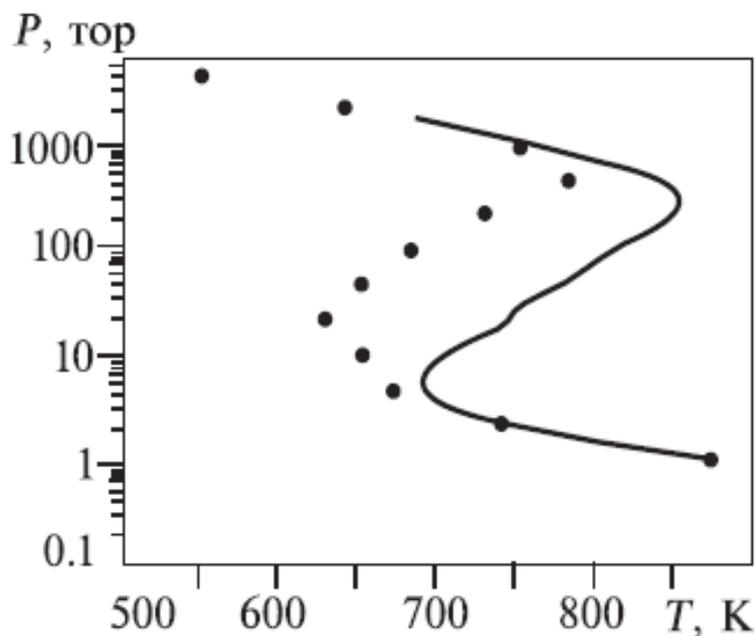


Рис. 26. Смещение пределов воспламенения при начальной мольной доле атомов водорода: сплошная кривая - $[H]_0 = 0$, точки - $[H]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$.

Для оценки полной поглощенной дозы учтем, что потери энергии одного электрона с кинетической энергией 0.5 МэВ в водороде равны $4.2 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{г}$, а в кислороде – $1.8 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{г}$ [37]. Тогда для стехиометрической смеси кислорода и водорода потери энергии электрона с энергией 0.5 МэВ на 1 см пути за счет рассеяния на молекулах кислорода в 3.4 больше, чем при рассеянии на молекулах водорода (с учетом плотности компонент газовой смеси). Поэтому поглощенная доза электронов пучка, необходимая для наработки относительной мольной доли атомов водорода $2 \cdot 10^{-3}$ в стехиометрической смеси водорода и кислорода будет равна 480 кГр.

В работах [30, 31] представлены экспериментальные исследования по инициированию воспламенения стехиометрической кислород-водородной смеси импульсным электронным пучком. Работы выполнены на сильноточном электронном ускорителе ТЭУ-500. Выполненные экспериментальные исследования воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ импульсным электронным пучком показали, что при инъекции электронов (поглощенная доза не более 114 кГр) воспламенение смеси газов происходит уже при комнатной температуре (см. Рис. 20). Температурное смещение первого предела воспламенения значительно превосходит расчетные значения, приведенные в работе [36] при оценке (методом численного моделирования) влияния импульсного радиолитического процесса на смещение пределов воспламенения. При начальной мольной доле атомов водорода, равной 0.002 (поглощенная доза электронов 480 кГр) нижняя граница температуры воспламенения должна уменьшиться, согласно расчетам, на 100-140 градусов и составлять 600К.

Расхождение расчетных и экспериментальных данных может быть обусловлено разными условиями эксперимента. В работе [36] расчет выполнен для пирексового сфе-



рического сосуда диаметром 7.4 см. Наш реактор представляет собой цилиндрическую трубу диаметром 9 см, изготовлен из нержавеющей стали. Первый предел воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в равновесных условиях определяется процессом обрыва цепей на стенках реактора (коэффициентом аккомодации материала стенки) [21]. Коэффициент аккомодации для пирекса ($1 \cdot 10^{-4}$) почти в 10 раз меньше коэффициента аккомодации для нержавеющей стали [7]. Поэтому при возбуждении электронным пучком смеси кислорода с водородом в реакторе из нержавеющей стали воспламенение должно происходить при более высокой относительной концентрации атомов водорода, чем в реакторе из пирекса и, соответственно, при более высокой поглощенной дозе, чем рассчитано в работе [36].

Возможная причина воспламенения смеси кислорода с водородом при воздействии импульсным электронным пучком – локальное зажигание в области развития неустойчивости пучка (пинчевание пучка и др.). Диссипация энергии электронного пучка в локальной области смеси газов при этом вызовет термическое зажигание, и затем распространение фронта пламени по всему объему реактора. Для зажигания смеси кислорода и водорода при давлении 110 Торр необходимо нагреть смесь газов до температуры выше 800К (см. Рис. 25). Оценим массу газовой смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, которую может нагреть электронный пучок до температуры 800К. В наших экспериментальных условиях в газовой смеси поглощается 6.5 Дж энергии электронного пучка, что достаточно для нагрева до 800К $4.5 \cdot 10^{-4}$ моля стехиометрической смеси кислорода и водорода или 10 см^3 . Минимальному времени распространения фронта пламени соответствует зажигание в центре реактора по всей его длине. Тогда вся газовая смесь выгорит за минимальное время. При длине реактора 25 см объем в 10 см^3 соответствует диаметру области зажигания 7 мм. При экспериментальных исследованиях мы измеряли диаметр электронного пучка при транспортировке вдоль реактора по отпечатку на дозиметрической пленке. При изменении давления газа в реакторе от 10 Торр до 1000 Торр диаметр пучка изменялся незначительно и составлял 5 см по всей длине реактора [38].

Оценим скорость горения стехиометрической смеси кислорода и водорода для случая локального термического зажигания. Допустим, что зажигание смеси газов происходит по оси реактора, диаметр канала зажигания значительно меньше внутреннего диаметра реактора. Тогда среднюю величину скорости фронта пламени, который распространяется по радиусу, можно оценить как отношение радиуса реактора к длительности фронта скачка давления в реакторе. Экспериментально получено, что длительность фронта роста давления в реакторе составляла 1-1.2 мс и слабо зависела от исходного давления в реакторе (см. Рис. 20 и Рис. 23). Тогда для используемого реактора (с внутренним диаметром 9 см) при условии зажигания смеси газов по оси реактора скорость распространения фронта пламени в радиальном направлении должна превышать 40 м/с. В случае распространения пламени вдоль реактора скорость горения должна превышать 125 м/с (длина реактора 25 см, зажигание в центре).

Нормальная (фундаментальная) скорость распространения фронта пламени в ламинарном потоке стехиометрической смеси кислорода и водорода при давлении 760



Торр и исходной температуре 300К составляет 8.8 м/с [39]. Нормальная скорость распространения фронта пламени зависит от давления по соотношению [40]:

$$v(p) = v_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^m,$$

где v_0 – нормальная скорость горения при давлении p_0 .

Для быстро горящих смесей $m > 0.25$ при $v > 8$ м/с [40]. С учетом этого, для реакции горения стехиометрической смеси кислорода и водорода нормальная скорость распространения фронта пламени при начальном давлении 110 Торр не будет превышать 5.4 м/с. Если горение смеси газов в реакторе при инжекции импульсного электронного пучка инициируется локальным зажиганием, то скорость распространения фронта пламени должна превышать нормальную скорость горения в $7 \div 23$ раза, что маловероятно даже при учете движения газа перед фронтом пламени из-за термического расширения. Кроме того, локальное повышение давления в замкнутом реакторе должно вызвать формирование стоячих звуковых волн, которые мы регистрировали при инжекции импульсного электронного пучка в реактор с инертным газом [33]. Во всех экспериментах по инициированию воспламенения смеси кислорода и водорода импульсным электронным пучком мы не регистрировали стоячих звуковых волн в реакторе. Поэтому окисление водорода в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка путем распространения пламени от локальной области термического зажигания по объему реактора маловероятно.

Полученные значения скорости горения значительно меньше скорости детонации в стехиометрической смеси кислорода и водорода (2.8 км/с при атмосферном давлении [39]), поэтому экспериментально регистрируемая скорость увеличения давления в реакторе не может быть объяснена развитием детонации при горении водорода.

Для сравнения эффективности влияния различных видов воздействия на смещение пределов воспламенения экспериментальные и теоретические данные для близких условий приведены в таблице 6. Также как и для периода индукции, ионизирующее воздействие более эффективно снижает пределы воспламенения, чем лазерное. При начальном давлении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ 100 Торр при воздействии резонансного лазерного излучения ($\lambda = 762$ нм) с энерговкладом 0.08 эВ/молек. температурный предел воспламенения смещается до 400К. При таком же начальном давлении при воздействии импульсного электронного пучка с энерговкладом 0.013 эВ/молек. происходит воспламенение смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при температуре ниже 300К.

Использование импульсного электронного пучка для инициирования воспламенения кислород - водородной смеси позволяет создать уникальные условия для исследования процессов зарождения, развития и обрыва процесса горения. Это обусловлено тем, что длительность воздействия электронного пучка значительно меньше периода индукции, а изменение давления в исходной смеси не влияет на поглощенную дозу (в области низких давлений) при постоянной плотности электронного пучка.



Таблица 6.

Вид внешнего воздействия	Смесь газов	Давление, Торр	Энерговклад, эВ/молек	Температура, К
Без воздействия	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6	0	710
Без воздействия	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	25	0	755
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6	0.017	500
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6	0.082	300
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100	0.082	400
Лазер, $\lambda = 2.66$ мкм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 5\% \text{H}_2\text{O}$	7.6	2.5 Дж/см^2	300
Импульсный разряд	$5\% \text{H}_2 + \text{воздух}$	76	0.23	770
Импульсный разряд	$5\% \text{H}_2 + \text{воздух}$	7.6	2.3	400
Непрерывное ионизирующее излучение	Стехиометрическая водородно-воздушная смесь	380	0.003 (20 кГр)	400
Импульсный радиоллиз	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100	0.05 (460 кГр)	680
Импульсный электронный пучок	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100	0.013 (114 кГр)	300

Кроме того, в отличие от способа изменения условий зарождения цепи путем ввода атомарного водорода в объем реактора, инициирование воспламенения кислород - водородной смеси импульсным электронным пучком позволяет обеспечить высокую однородность начальной концентрации атомов и радикалов в объеме реактора (идеальное перемешивание).

2.2.4. Исследование колебательного характера воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при инициировании импульсным электронным пучком

Многие химические процессы протекают в несколько стадий и при существовании обратной связи между ними (автокатализ, автоингибирование) возможен автоколебательный режим процесса. Хорошо изученные автоколебательные химические реакции – окисление броммалоновой кислоты броматом в водном растворе, окисление углеводов в газовой фазе [41, 42]. При исследовании окисления углеводов в газовой фазе было обнаружено явление вспышек холодного пламени. В ходе реакции окисления пропилена [41] на плавный рост давления в определенные моменты времени накладываются резкие пики, обусловленные повышением температуры в момент вспышки холодного пламени (см. Рис. 27). Авторы пишут, что в результате самоускорения в ходе реакции наступает такой момент, когда выделяемое реакцией тепло не успевает отводиться к стенкам реакционного сосуда. Температура резко возрастает, что приводит к увеличению скорости разветвляющего процесса $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO} + \text{OH}$ и соответственно к



увеличению концентрации радикалов, в результате чего вспыхивает холодное пламя. Однако рост температуры приводит к замедлению образования гидроперекисей как вследствие смещения влево равновесия $R + O_2 \leftrightarrow ROO$, так и вследствие того, что скорости других реакций радикала R (в частности, реакции $R + O_2 \rightarrow$ олефин + HO_2) начинают расти быстрее скорости образования гидроперекиси. Это приводит к уменьшению суммарной скорости реакции, что находит отражение в отрицательном температурном коэффициенте, и к потуханию холодного пламени.

В монографии Штерна В.Я. [43] приведен обзор результатов исследования окисления метана. При окислении метана (смесь $2CH_4 + O_2$) в статических условиях при температуре около 800K и давлении 800 Торр было обнаружено возникновение пиков на кривой прироста давления. Эти пики - осцилляции сопровождались голубым свечением. Интенсивность холодных пламен была тем больше, чем больше давление смеси. В работе определены области холодных пламен, медленного окисления и горячего воспламенения.

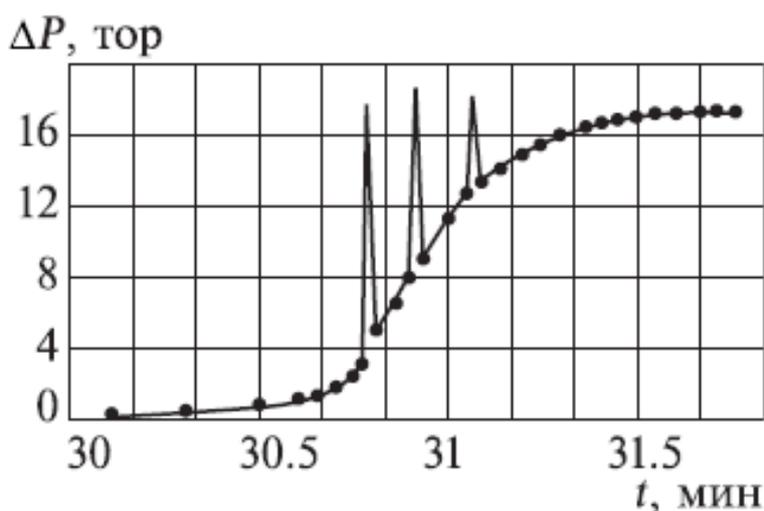


Рис. 27. Кинетика изменения давления в реакции медленного окисления пропилена кислородом. Начальное давление смеси 320 Торр; температура 600K. Три пика на кривой соответствуют трем последовательным пламенам

При теоретическом анализе воспламенении метан-воздушной смеси [44] обнаружено развитие холоднопламенного процесса (изменения температуры) продолжительностью 10 мкс. Результаты моделирования приведены на Рис. 28.

Возникновение автоколебаний возможно также при развитии цепного процесса в неизотермических условиях с отрицательным температурным коэффициентом реакций продолжения цепи. В работе [45] для нестационарно протекающей цепной реакции разработана теория цепочно-теплого взрыва, термокинетических автоколебаний и других термокинетических явлений для цепных реакций любой сложности.



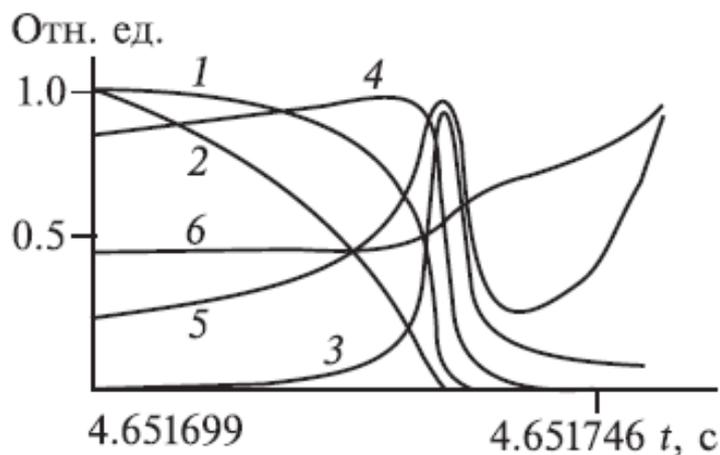


Рис. 28. Рассчитанные кинетические кривые (1-5) и зависимость температуры от времени реакции (6) в условиях самовоспламенения метан-кислородных смесей при высоком давлении

При проведении экспериментальных исследований процесса газофазного окисления водорода ранее не было обнаружено автоколебательных процессов. Это может быть связано с тем, что важным условием экспериментального наблюдения колебательного характера развития процесса является однородность условий во всем объеме реактора, так как при неоднородном воспламенении и горении смеси давление в реакторе (или другой интегральный параметр) будет давать усредненную картину развития процесса. Возбуждение газовой смеси кислорода с водородом импульсным электронным пучком позволяет создать уникальные условия для изучения процесса горения. Длительность воздействия (60 нс) значительно меньше периода индукции, а незначительное поглощение энергии пучка молекулами смеси (не более 10 %) позволяет обеспечить однородное возбуждение. Кроме того, возбуждение электронным ударом позволяет значительно снизить температуру воспламенения и проводить исследования с газовой смесью, однородной по составу во всем объеме реактора (идеальное перемешивание).

Выполненные исследования процесса окисления водорода при возбуждении стехиометрической смеси кислорода и водорода импульсным электронным пучком показали, что в этих условиях процесс горения водорода имеет ряд особенностей. Воспламенение смеси происходит при комнатной температуре, что указывает на значительное смещение пределов воспламенения. Кроме того, процесс горения носит колебательный характер. На Рис. 29 показана характерная временная зависимость давления в замкнутом реакторе, заполненном газовой смесью $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, после инжекции импульсного электронного пучка.



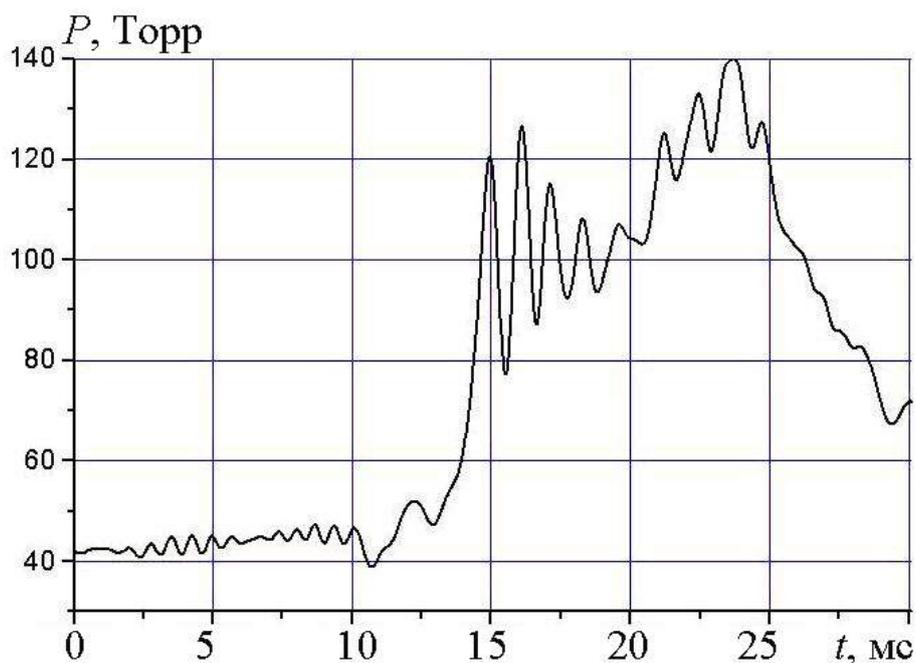


Рис. 29. Изменение давления в замкнутом реакторе объемом 1.6 литра, заполненном стехиометрической смесью кислорода и водорода, после инжекции электронного пучка

Электронный пучок инжектировался с торца в замкнутый реактор – цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 9 см и объемом 1.6 литра. Колебательный характер изменения давления в реакторе при окислении водорода наблюдался при разных исходных давлениях стехиометрической смеси кислорода и водорода (см. Рис. 30).

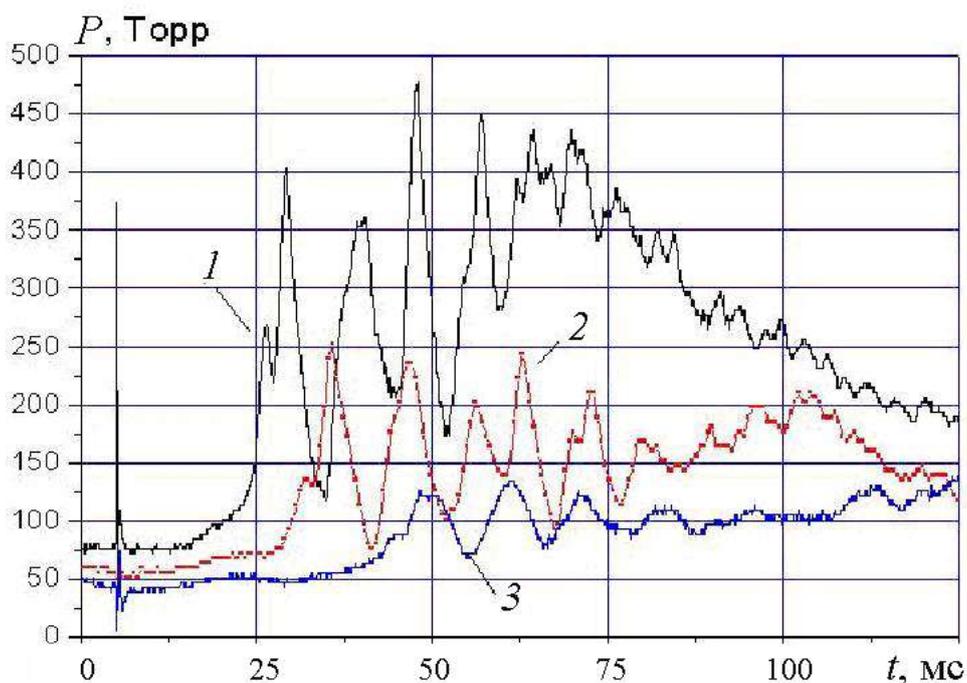


Рис. 30. Изменение давления в реакторе объемом 1.6 литра после инжекции электронного пучка при разных исходных давлениях смеси $2H_2 + O_2$: 1 – 78 Торр, 2 – 63 Торр, 3 – 43 Торр



Возможная причина колебательного изменения давления в замкнутом реакторе при горении кислород-водородной смеси – формирование стоячих акустических волн при импульсном выделении энергии. В работе [33] показано, что неоднородный нагрев газа импульсным электронным пучком инициирует образование акустических колебаний.

Частота стоячих звуковых волн в замкнутом реакторе, заполненном смесью газов, равна (основной тон):

$$f_{36} = \frac{\sqrt{RT} \cdot \sqrt{\sum \gamma_i \cdot P_i}}{2l \cdot \sqrt{\sum \mu_i \cdot P_i}}$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, γ_i , μ_i и P_i – соответственно показатель адиабаты, молярная масса и парциальное давление i -ой компоненты газовой смеси, l – длина реактора.

Для стехиометрической смеси кислорода и водорода в реакторе длиной 23 см частота продольных звуковых волн равна 1170 Гц. В случае отсутствия фазовых превращений (конденсации паров воды в данном случае) в газовой смеси частота звуковых волн не будет меняться при изменении давления [33, 46].

Средняя частота спектра, полученного Фурье-преобразованием осциллограммы изменения давления в реакторе при окислении водорода (в области колебаний Рис. 30), составила 950 Гц, что ниже расчетных значений.

Кроме того, выполненные эксперименты показали, что при увеличении длины реактора частота этих колебаний не меняется, в то время как частота акустических волн должна уменьшиться. На Рис. 31 показано изменение давления в реакторах разной длины.

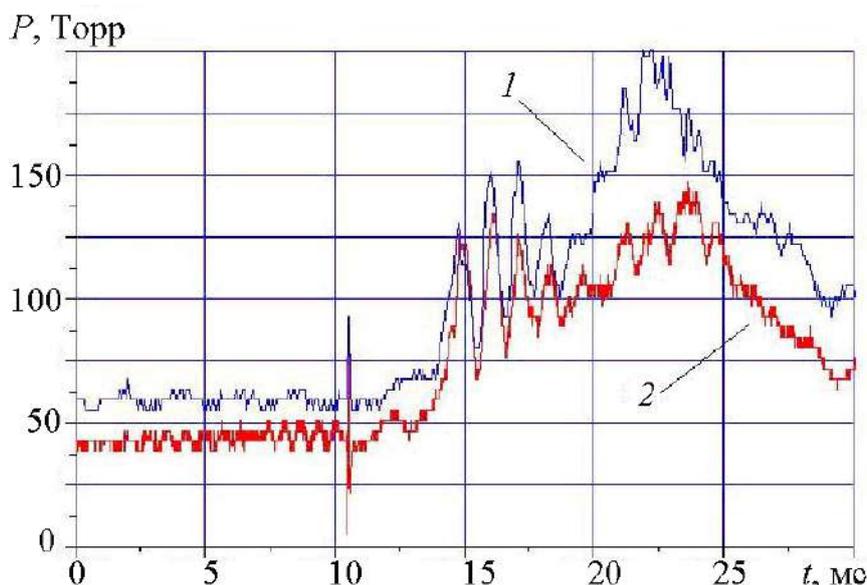


Рис. 31. Изменение давления при воспламенении стехиометрической смеси кислорода и водорода в реакторах длиной: 23 см (1) и 46 см (2)



Следовательно, колебательный характер изменения давления в замкнутом реакторе, заполненном смесью $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, после инъекции импульсного электронного пучка не связан с формированием стоячих звуковых волн в реакторе.

Анализ возможных механизмов автоколебаний процесса окисления водорода в стехиометрической газовой смеси с кислородом при возбуждении импульсным электронным пучком показал, что колебания давления обусловлены неизотермическим характером протекающего цепного процесса и нарушением развития цепи с ростом температуры. Дальнейшие исследования помогут выявить конкретные химические реакции, вызывающие обрыв воспламенения и колебательный характер окисления водорода. Обнаруженный эффект позволяет при использовании цепной реакции окисления водорода в технологическом процессе значительно снизить требования к механической прочности плазмохимического реактора.

2.2.5. Исследование выгорания стехиометрической кислород-водородной смеси

При термическом распространении фронта пламени в реакторе степень выгорания смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ не может превышать (90-95) %. Это обусловлено охлаждением смеси газов вблизи стенки реактора и нарушением условия термического разложения исходных молекул кислорода или водорода. С целью определения эффективности окисления водорода при воздействии импульсного электронного пучка были проведены исследования выгорания смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Исходный состав и изменение химического состава смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка измеряли масс-спектрометром МХ-7403. Изменение содержания компонент газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика. На Рис. 32 приведены масс-спектрограммы исходной стехиометрической смеси кислорода и водорода и смеси газов после инъекции электронного пучка.

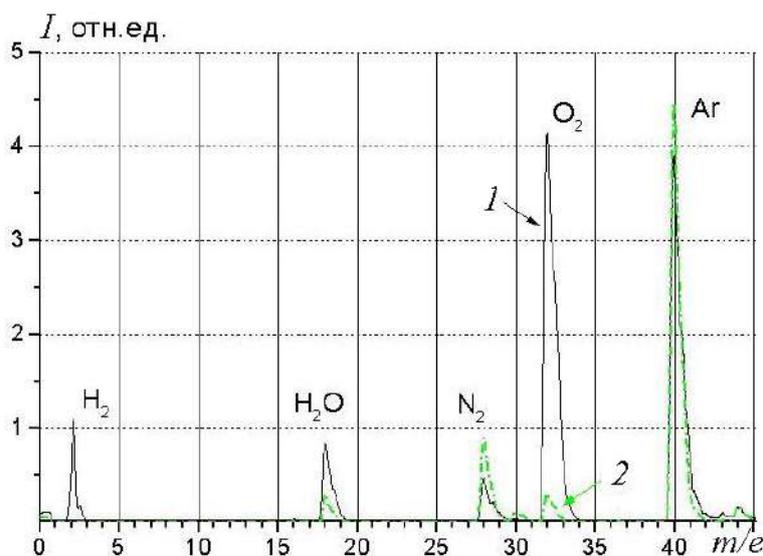


Рис. 32. Масс-спектр исходной смеси газов в реакторе (1) и масс-спектр смеси газов после инъекции импульсного электронного пучка (2).



Для сравнения масс-спектров до и после воспламенения в исходную смесь газов был введен инертный газ (аргон), по площади пика масс-спектра ($m/e = 40$) которого нормировались все спектры.

На Рис. 33 показан масс-спектр смеси кислорода и водорода в области регистрации ионов водорода (H_2^+) (часть Рис. 32). После воспламенения концентрация водорода составила 0.45 % от исходной. Оценку степени выгорания исходной смеси по пику молекулярного кислорода ($m/e = 32$) затруднял большой уровень фона. Концентрация кислорода составила 6.2% от исходной, если не учитывать фон. Пик азота также обусловлен фоном.

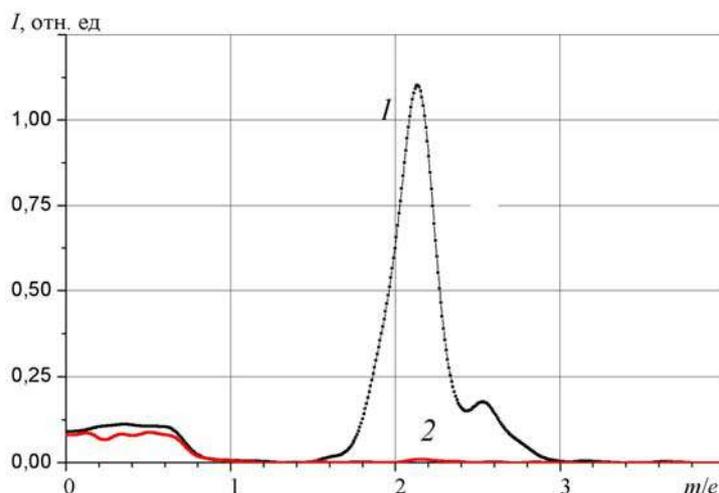


Рис. 33. Масс-спектр исходной смеси газов в реакторе (1) и масс-спектр смеси газов после инжекции импульсного электронного пучка (2)

После воспламенения $[N_2] = 73 \%$, $[O_2] = 27 \%$, что соответствует содержанию азота и кислорода в воздухе.

2.2.6. Исследование конденсации паров воды

При полном выгорании стехиометрической смеси водорода с кислородом в замкнутом реакторе, согласно реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ из трех молекул исходной газовой смеси водорода с кислородом образуется две молекулы воды, что должно привести (после охлаждения до исходной температуры) к уменьшению давления в 1.5 раза. На Рис. 34 показаны осциллограммы изменения давления в реакторе после выгорания смеси $2H_2 + O_2$.



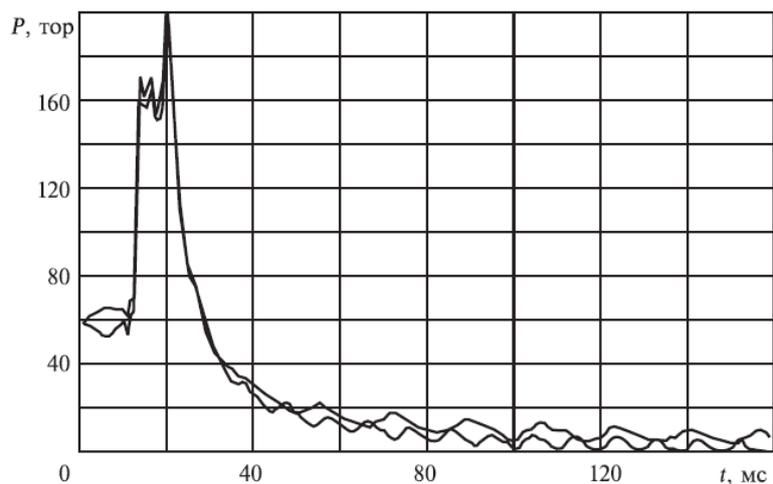


Рис. 34. Изменение давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в реакторе объемом 1.6 литра при иницировании воспламенения импульсным электронным пучком (2 осциллограммы)

На Рис. 35 приведена зависимость степени снижения давления (после окончания процесса окисления) от исходного давления смеси газов в реакторе.

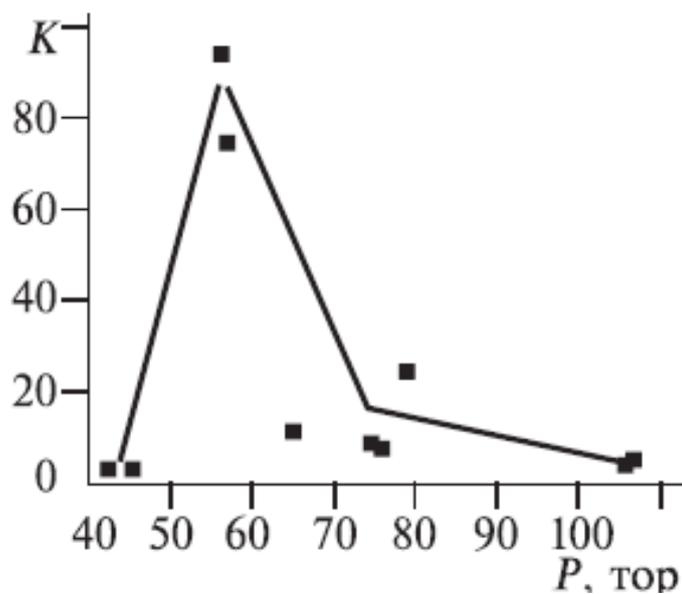


Рис. 35. Зависимость отношения исходного давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в реакторе объемом 1.6 литра к давлению после выгорания от исходного давления в реакторе.

Экспериментально получено, что при иницировании воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом импульсным электронным пучком в замкнутом реакторе давление снижалось более чем в 6 раз. Это может быть обусловлено конденсацией молекул воды, аналогично процессам генерации аэрозоля из ненасыщенных паров органических соединений в плазме коронно - стримерного разряда [47, 48]. Дополнительным подтверждением конденсации молекул воды после окисления водорода в наших ус-



ловиях является уменьшение величины пика масс-спектра H_2O ($m/e = 18$, см. Рис. 32) по сравнению даже с фоновым начальным значением.

Заключение

Выполненные экспериментальные исследования подтвердили основной вывод теоретического анализа – импульсное воздействие электронным пучком приводит к значительному снижению температурного предела воспламенения смеси кислорода с водородом и сокращению периода индукции. Но рассчитанные теоретически численные значения поглощенной дозы импульсного электронного пучка, требуемые для смещения пределов воспламенения в область низких температур, значительно превосходят экспериментально измеренные значения. При давлении 100 Торр и поглощенной дозе электронов 480 кГр нижняя граница температуры воспламенения должна уменьшиться, согласно расчетам [36], на 100-140 градусов и составлять 600К. Выполненные экспериментальные исследования воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ импульсным электронным пучком показали, что при инъекции электронов (поглощенная доза не более 114 кГр) воспламенение смеси газов происходит уже при комнатной температуре.

Анализ возможных механизмов автоколебаний процесса окисления водорода в стехиометрической газовой смеси с кислородом при возбуждении импульсным электронным пучком показал, что колебания давления обусловлены неизотермическим характером протекающего цепного процесса и нарушением развития цепи с ростом температуры.

Степень выгорания стехиометрической кислород-водородной смеси в замкнутом реакторе при иницировании воспламенения импульсным электронным пучком превышает 99.5 %, что указывает на радикальное развитие цепного процесса, а не тепловое.

При окислении водорода в стехиометрической смеси с кислородом в условиях иницирования воспламенения импульсным электронным пучком происходит неравновесная конденсация молекул воды, характерная для процессов конденсации в присутствии заряженных частиц. При полном выгорании стехиометрической кислород-водородной смеси давление в замкнутом реакторе должно уменьшиться в 1.5 раза, но экспериментально обнаружено снижение более чем в 20 раз.

2.3. Радиационно-термический крекинг метана

Многочисленные исследования разложения углеводородов при нагревании показали, что процесс реализуется как цепной (термический крекинг). Реакции термического крекинга нормальных алканов протекают при высоких температурах, для паров гептана, например, 800-900К [49]. По цепной теории крекинга этот процесс состоит из трех стадий:

1) иницирование реакции радикалами, получающимися при термическом распаде молекулы исходного продукта;



2) продолжение цепи, которое состоит из взаимодействия свободных радикалов с исходными молекулами с образованием молекулы стабильного продукта реакции и нового радикала;

3) обрыв цепи.

Стадия инициирования требует энергии активации 3.5 эВ/молек (80 ккал/моль) т. е. реакция может протекать с заметной скоростью, только начиная с температуры 900К. Стадия продолжения цепи требует энергии активации около 0.87 эВ/молек. (20 ккал/моль), поэтому для ее осуществления достаточно более низкой температуры.

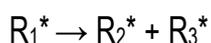
При низких температурах, когда в отсутствие излучения термическое инициирование реакции не происходит, при радиационном облучении возникают активные центры - свободные радикалы, которые могут начать цепную реакцию крекинга углеводородов. Взаимодействие радикалов, содержащих малое число атомов углерода, с исходным углеводородом — ярко выраженный цепной процесс, инициирование его происходит радикалами, образованными за счет излучения. Такая цепная реакция будет проходить при температуре на 150-200 градусов ниже температуры обычного термического процесса с той же скоростью, так как излучение облегчило наиболее энергоемкую стадию - термическое инициирование реакции.

В монографии Сараевой В.В. [50] выделено 4 температурные области радиационно-термического крекинга, представленные на Рис. 36. Первая область — радиационная, в которой радикалы генерируются только радиацией. В этой области процесс нецепной, и энергия активации составляет всего 0.04 эВ/молек., характеризую суммарный процесс радиолиза.

Вторая область — радиационно-термическая. В этом интервале температур процесс переходит в цепной с энергией активации 0.87 эВ/молек.



Третья область — терморadiационная — проявляется тогда, когда радикал R_1^* термически нестабилен и может распадаться на два активных радикала по реакции



В этом температурном диапазоне цепной процесс становится разветвленным (энергия активации в этой области порядка сотен килоджоулей на моль).

Четвертая область — термическая. В ней скорость генерации активных радикалов по реакции



превышает скорость генерации за счет радиационного излучения. Энергия активации в этой области температур определяется чисто термическим процессом и равна 3.5 эВ. Скорость цепного процесса зависит от скорости генерации радикалов, которая в свою очередь зависит от мощности дозы. Закономерности влияния температуры и мощности



дозы на развитие цепного процесса более подробно рассмотрены в монографии [50] на примере радиационного окисления углеводов.

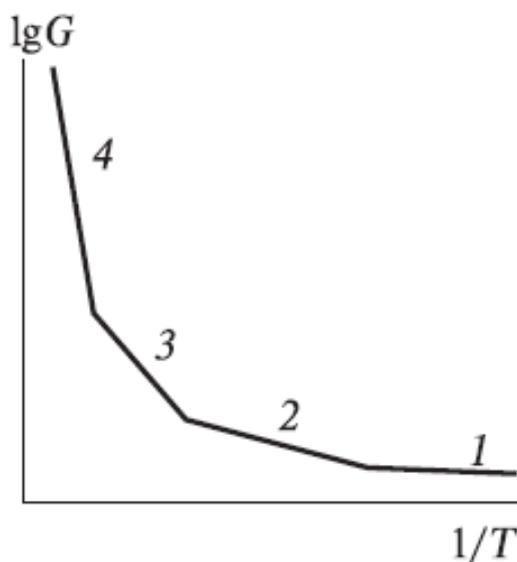


Рис. 36. Влияние температуры на выходы радиационного разложения углеводов. Температурные области: 1 - радиационная; 2 - радиационно-термическая; 3 - терморadiационная; 4 - термическая [39]

На основе анализа экспериментальных данных о радиолизе жидких углеводов парафинового ряда получено:

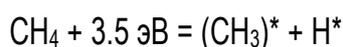
1. Выход реакции образования радикалов при γ -радиолизе и температуре 300К составляет 7-10 радикалов. Считая среднюю величину энергии связи 3,5 эВ, легко видеть, что на химическую реакцию расходуется не более 30 % поглощенной энергии ионизирующего излучения, а оставшаяся энергия тем или иным способом расходуется на нагрев (путем столкновений или передачи энергии).

2. В выходе продуктов радиолиза при 300К около 80 % составляют продукты разрыва связи С - Н и главным образом молекулярный водород и димеры исходных углеводов, и около 20 % - предельные и непредельные продукты разрыва связи С - С.

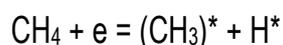
3. С повышением температуры выше 600К радиационно-химические выходы резко возрастают, достигая $1.5 \cdot 10^4$ молекул/100 эВ при 600К против 10 молекул/100 эВ при 300К, причем состав продуктов приближается к составу продуктов термического крекинга.

Цепной процесс разложения метана (радиационно-термический крекинг) можно описать следующими основными уравнениями [51]:

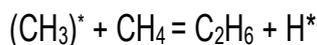
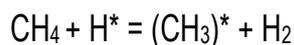
Зарождение цепи при термическом воздействии



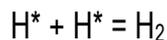
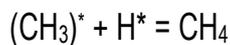
Зарождение цепи при радиационном воздействии



Продолжение цепи



Обрыв цепи



В работах [52, 53] представлены экспериментальные данные по исследованию плазменного катализа при конверсии метана в углерод и водород и предложен его механизм. Предварительно нагретый до температуры 700 – 1100К метан обрабатывался в течение короткого времени импульсным микроволновым разрядом ((частота 9 ГГц, мощность в импульсе до 100 кВт, длительность импульса 1 мкс, частота повторения импульсов 1 кГц), что вызывало резкое увеличение его степени конверсии. Было показано, что данный эффект не может быть объяснен термическим действием разряда и роль плазмы заключается в генерации активных частиц, ускоряющих процесс конверсии. На Рис. 37 приведены экспериментальные зависимости степени конверсии метана в плазме СВЧ-разряда от температуры. Важно отметить, что продукты плазменного пиролиза (H_2 и нанодисперсный графит) существенно отличались от продуктов пиролиза CH_4 в равновесных условиях (ацетилен, этилен и этан).

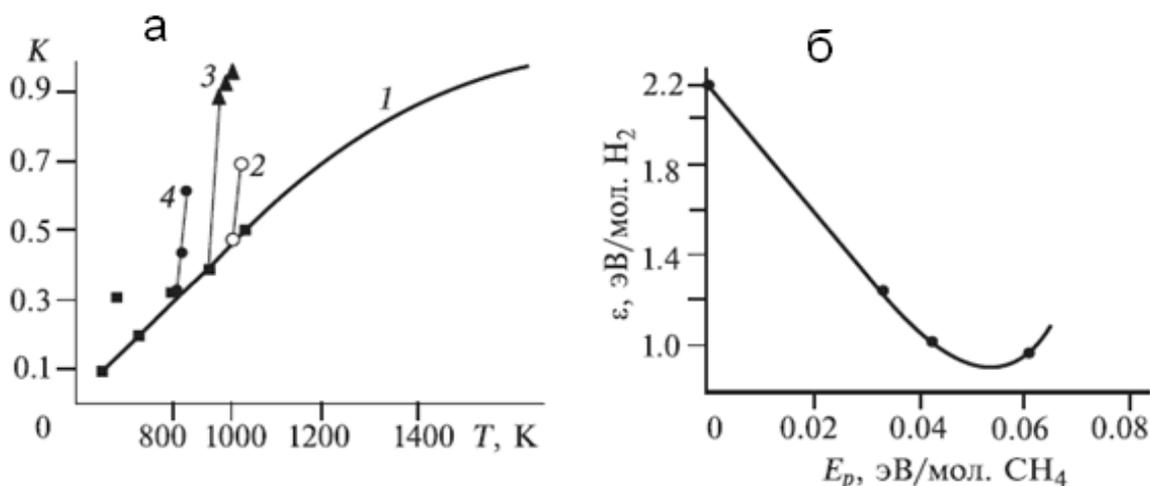


Рис. 37. Зависимость степени конверсии метана от температуры (а): 1 - разложение метана без воздействия плазмы; 2, 3, 4- воздействие плазмы на газ, предварительно нагретый до 950, 850 и 750К соответственно. Зависимость энергозатрат на получение молекулы водорода от вложенной плазменной энергии (б).

В работах [54, 55] рассмотрен способ ускорения цепного процесса пиролиза углеводородов путем введения активных радикалов -атомарного водорода в реакционную среду из плазменного источника - дугового плазмотрона (напряжение 30-70 В, ток 50-150



А, мощность, вложенная в газ-носитель 1.8-2 кВт). Давление в реакторе 9.3 кПа. Схема экспериментального стенда представлена на Рис. 38.

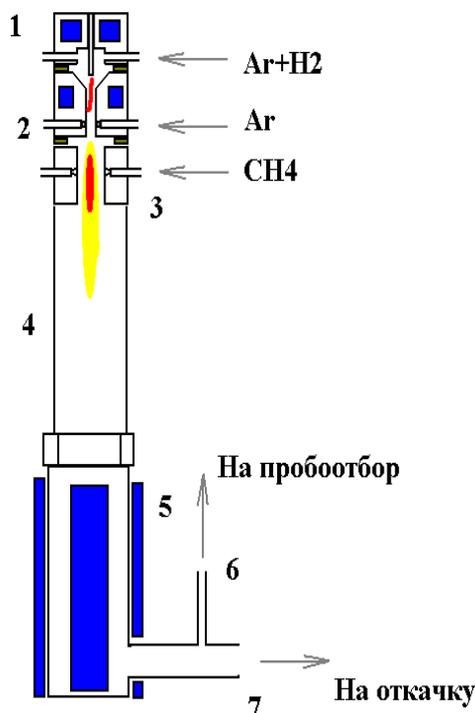
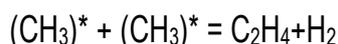


Рис. 38. Схема установки для пиролиза метана: 1-дуговой плазматрон; 2-дополнительный смеситель; 3-основной смеситель; 4-реакционный объем; 5-холодильник; 6-пробоотбор; 7-откачка

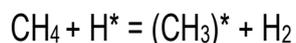
Показано, что при температуре в центральной области разряда 2300К основным процессом является разложение метана по реакции:



с последующей рекомбинацией радикалов в этилен по реакции:



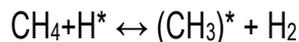
и далее распад этилена в ацетилен. Доля цепных процессов типа:



при данной температуре невелика, по цепному механизму образуется 20 % продукта.

При температуре, соответствующей периферии разряда (1730К), радикально цепные механизмы играют большую роль. В данном случае цепной процесс конверсии метана в этилен также идет по реакциям (4). Скорость переработки метана этой цепью сопоставима со скоростью термического разложения метана в реакции (3). Длина цепи реакций цепного распада метана составляет 1.5-2. Основной радикал, присутствующий в реакционной среде - $(\text{CH}_3)^*$. Это связано с тем, что равновесие реакций обмена





смещено в сторону образования $(\text{CH}_3)^*$. Длина цепи реакций обмена составляет 9-10.

Результаты экспериментов показали, что при наличии в плазменной струе атомов водорода процесс конверсии метана в углеводороды C_2 (такие как этан, этилен и ацетилен) идет более ускоренно (в 2 раза при энерговыкладе 2 эВ на молекулу метана). Различия пиролиза, стимулированного добавкой атомарного водорода, и процесса чисто термического пиролиза в аргонной струе теплоносителя, более заметны при большем расходе метана и соответственно более низких энерговыкладах. При больших энерговыкладах воздействие аргонной и водородной струй сравниваются. На Рис. 39 показаны зависимости степени конверсии метана от температуры. Авторы отмечают, что эффективность воздействия внешних радикалов на процесс пиролиза в значительной степени обусловлена тем, что процесс пиролиза идет по радикально-цепному механизму.

Величина полных энергозатрат на разложение метана (на сажу и углеводороды C_2) уменьшилась (с учетом степени конверсии) при введении атомарного водорода с 15 эВ/молек. до 11 эВ/молек. При пиролизе в области высоких температур (малый расход метана) энергозатраты составили примерно 15 эВ/молек. при наличии атомов водорода и в случае их отсутствия. Величина снижения энергозатрат на конверсию метана при введении атомарного водорода примерно равна энергии диссоциации молекулы водорода, поэтому эффект неравновесности, реализуемый при введении атомарного водорода в нагретый метан, не дал заметного выигрыша по энергозатратам на разложение метана.

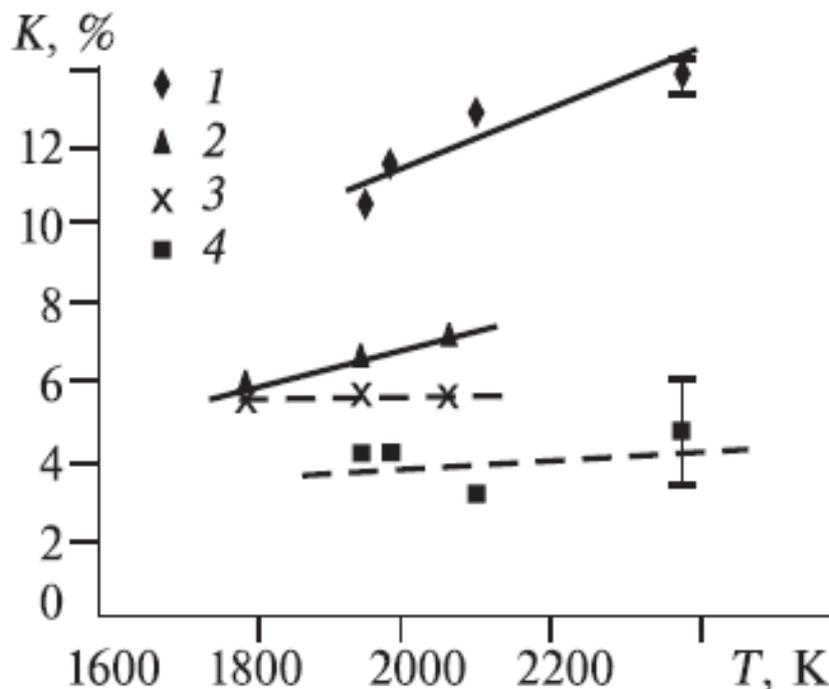


Рис. 39. Температурная зависимость степени конверсии метана в углеводороды (◆, ▲) и сажу (■, ×) для теплоносителя с радикалами водорода (◆, ■) и без них (▲, ×)



Выполненные исследования пиролиза метана в плазме показали, что для организации цепного механизма плазменного пиролиза метана важна оптимальная начальная температура газа, обеспечивающая эффективное развитие цепи. Наиболее эффективно внешнее инициирование цепного процесса пиролиза метана при низкой температуре, когда термическое инициирование несущественно. При воздействии плазмы СВЧ-разряда на метан, нагретый до температуры от 400 до 1200К, Энергозатраты плазменной энергии на пиролиз не превышали 1 эВ/молек. При вводе активных радикалов в нагретый метан (от 1500 до 2300К) энергозатраты на пиролиз превысили 10 эВ/молек.

2.4. Цепной процесс окисления метана при внешнем воздействии

Известно, что окисление углеводородов представляет собой цепной вырожденно-разветвленный процесс [43, 44]. Наиболее энергоемким звеном является образование первичного радикала, т. е. инициирование цепи. В равновесных условиях инициирование цепного процесса происходит в результате термического распада валентно-насыщенной молекулы или при взаимодействии двух валентно-насыщенных молекул. Остальные звенья цепи осуществляются с участием свободных радикалов, что значительно снижает их энергию активации по сравнению с молекулярными реакциями.

Таким образом, низкотемпературная граница области окисления углеводородов должна рассматриваться как граница минимальных температур, при которых в данных условиях давления, состава смеси, состояния поверхности реактора еще может происходить инициирование цепной реакции окисления. Дальнейшее снижение температуры приведет к практической ликвидации реакции инициирования и именно по этой причине, к исчезновению также и всей остальной части цепи. Другими словами, можно предполагать [44], что под нижним температурным пределом области окисления звенья цепи, представляющие собой ее развитие, прекращаются не по причине недостаточной температуры, а только в результате подавления первичного акта инициирования цепи. Отсюда естественно предположить, что в случае, если бы удалось осуществить инициирование свободных радикалов при температуре ниже, чем температура на нижней границе области медленного окисления, то и дальнейшее окислительное превращение углеводорода могло бы получить свое продолжение даже в этих условиях.

При таком окислительном превращении углеводорода при низких температурах возможен синтез новых соединений. В сложном цепном процессе для участвующих в нем радикалов обычно возникают возможности дальнейшего вступления не в одну, а в две или несколько реакций. Существует конкуренция радикальных реакций, и именно температура оказывает решающее влияние на исход этой конкуренции. При этом, чем ниже температура процесса, тем меньшая разница в энергиях активации конкурирующих радикальных реакций достаточна для определения преимущественного направления. Например, при температуре 400К разность энергий активации двух реакций в 0.04 эВ/молек. приведет к тому, что на 93 % реакция пойдет по пути с меньшей энергией активации (при условии равенства сечений взаимодействия).



Осуществление окисления, благодаря облегченному инициированию, при температурах ниже обычной области окисления, должно, очевидно, иметь своим первым следствием значительное уменьшение отношения количеств углеводорода, уходящих в разложение и в окисление. Это следует из того, что из двух возможных реакций алкильного радикала - распада и окисления

1. Распад $R \rightarrow$ продукты разложения; энергия активации 1.1-1.7 эВ/молек.
2. Окисление $R + O_2 \rightarrow RO_2$ энергия активации 0.02-0.09 эВ/молек.

при температуре окисления углеводородов 450 К можно предполагать практически полное отсутствие крекинга.

Вторым следствием снижения температуры реакции является образование значительных количеств перекисей в результате дальнейшего превращения перекисного радикала RO_2 двумя конкурирующими путями - его дальнейшим распадом с образованием альдегидов и спиртов и его взаимодействием с исходным углеводородом с образованием алкилгидроперекиси. Энергия активации разложения составляет около 0.8 – 0.9 эВ/молек. Энергия же активации бимолекулярного взаимодействия RO_2 с углеводородом (с образованием алкилгидроперекиси) не превышает 0.2-0.3 эВ/молек. Отсюда для смеси состава 150 Торр $RH + 150$ Торр O_2 и при температуре 450К отношение скорости реакции распада RO_2 к реакции образования алкилгидроперекиси составит 0.53. В случае проведения окисления при 400К это отношение уже равно 0,043. Таким образом, снижение температуры окисления должно способствовать преимущественному образованию алкилгидроперекиси и соответственному уменьшению выхода альдегидов и спиртов, являющихся, согласно принятому механизму, продуктами распада радикала RO_2 .

Можно также предполагать, что при низкой температуре окисления образующаяся алкилгидроперекись будет в подавляющей своей части перекисью изо-, а не нормального строения. Разница в энергиях разрыва первичной и вторичной С-Н-связей составляет около 0.17 эВ/молек. Как мы видели выше, такое различие приведет к тому, что при низких температурах в основном будет происходить отрыв атома водорода из группы CH_2 (а не CH_3) углеводорода и образующаяся перекись будет иметь изомерное строение.

В общем, следует ожидать, что значительное снижение температуры реакции вызовет изменение окислительного превращения в сторону преимущественного образования алкилгидроперекиси с соответственным подавлением как пути разложения, так и пути образования альдегидов и спиртов. Снижение температуры окисления может быть достигнуто облегчением генерирования первичных свободных радикалов. Это может быть осуществлено либо подводом активных радикалов извне, либо добавками некоторых веществ, которые уже при низких температурах (т. е. ниже границы обычной области медленного окисления углеводородов) распадаются с образованием свободных радикалов.

2.4.1. Окисление метана в равновесных условиях при низком давлении

Процесс окисления метана в равновесных условиях достаточно хорошо изучен и описан в монографиях Штерна В.Я. [43] и Арутюнова В.С. [44]. Экспериментальные ис-



следования показали, что при низком давлении (ниже 10 атм.) исходной смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ процесс окисления протекает очень медленно. На Рис. 40 приведена зависимость времени реакции окисления метана от давления [44].

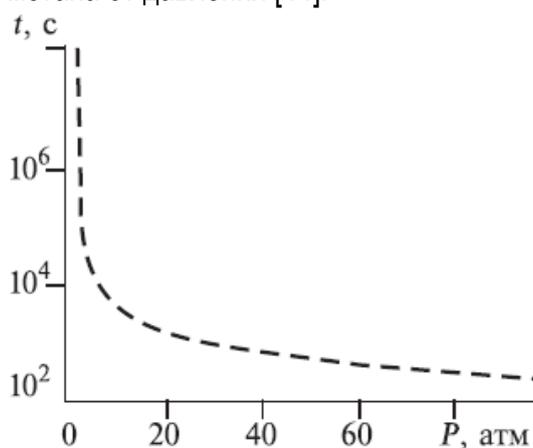


Рис. 40. Зависимость времени реакции окисления метана от давления смеси при температуре 650 К.

На Рис. 41 показана область самовоспламенения метан-воздушной смеси в равновесных условиях [44]. Видно, что цепной процесс окисления метана происходит при температуре выше 800 К.

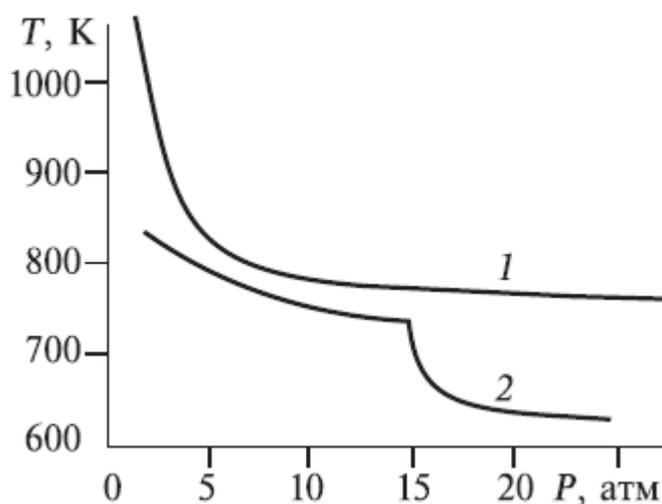


Рис. 41. Области самовоспламенения смесей углеводородов с воздухом. 1 – 13% CH_4 ; 2 - 10% C_2H_6 [44].

На Рис. 42 и Рис. 43 приведены кинетические кривые накопления продуктов окисления метана [43].



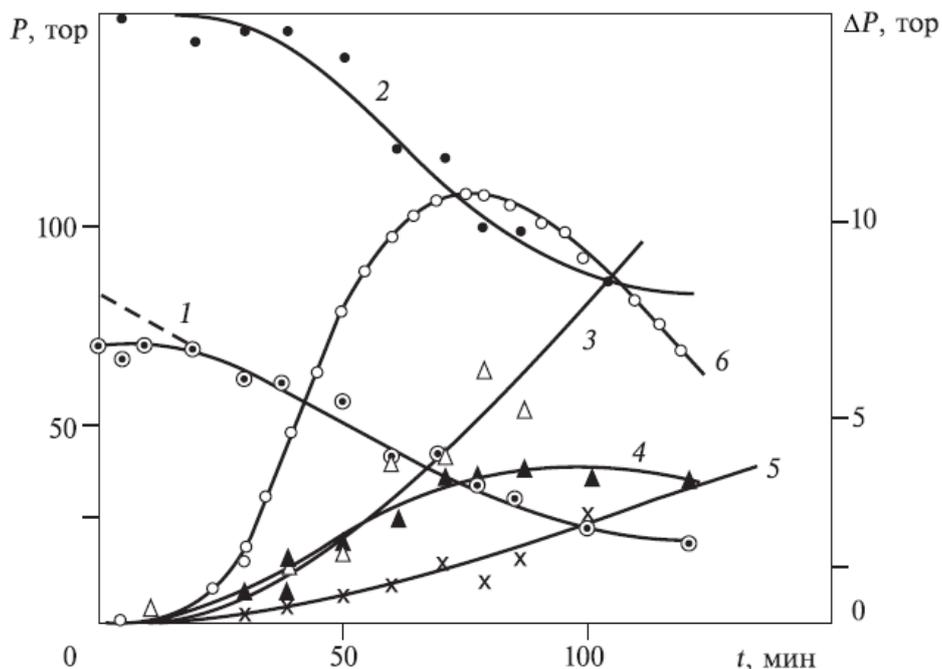


Рис. 42. Кинетика окисления метана по изменению общего давления, расходованию исходных и накоплению конечных продуктов реакции [43]. Смесь $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$; $P_{\text{нач}} = 235$ Торр; $T = 723$ К. 1 - CH_4 ; 2 - O_2 , 3 - H_2O ; 4 - CO ; 5 - CO_2 ; 6 - ΔP .

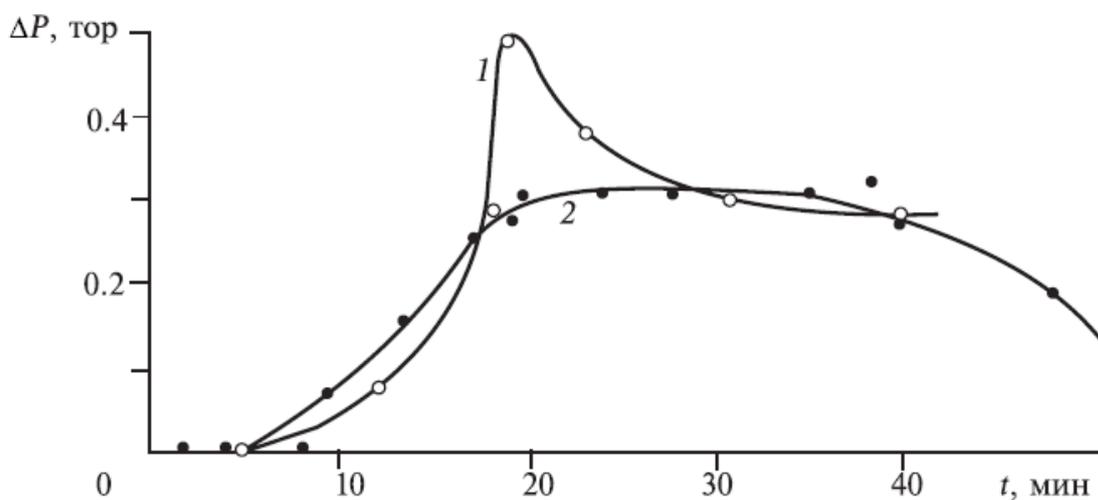


Рис. 43. Кинетика накопления формальдегида и перекиси водорода при окислении метан. Смесь $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$; $P_{\text{нач}} = 235$ Торр; $T = 723$ К. 1-перекись; 2- формальдегид.

Опыты проводились в статических условиях, в кварцевом сосуде, в температурном интервале 723-813 К со смесями $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$. Основными продуктами окисления метана в равновесных условиях были CO_2 , CO и H_2O . Формальдегид при высоких температурах окисляется до окиси углерода и воды, поэтому в продуктах реакции его содержание не-



значительно. Медленное окисление метана в равновесных условиях при низкой температуре характеризуется низкой степенью конверсии. Процесс окисления прекращается задолго до полной выработки исходных продуктов (см. Рис. 42, кривые 1 и 2).

2.4.2. Иницирование окисления метана внешним воздействием

В монографии В.Я. Штерна [43] выполнен обзор работ по фотохимическому сенсibilизированному ртутью и бромом окислению углеводородов. При комнатной температуре наиболее подробно исследовалось фотохимическое окисление пропана. Основным продуктом окисления была гидроперекись изопропила (см. Рис. 44).

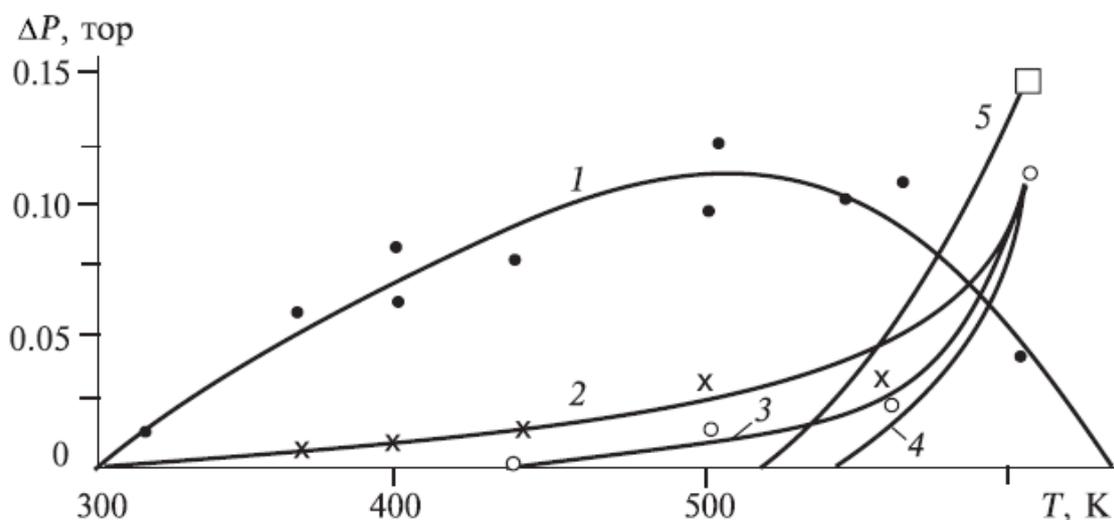


Рис. 44. Зависимость выхода продуктов фотохимического сенсibilизированного ртутью окисления пропана от температуры [56]. Время контакта 30 сек. 1- перекись; 2- ацетальдегид; 3 - формальдегид, 4- ацетон, 5- СО.

Был определен квантовый выход реакции. Он вычислялся, как отношение количества образовавшихся за единицу времени молекул гидроперекиси изопропила к числу квантов света, поглощенных за это время системой. Оказалось, что нижний предел квантового выхода равен двум, т. е. длина цепи окисления пропана в изученных условиях очень мала. Во всех опытах, проведенных при комнатной температуре, не больше 0.5% пропана вступало в реакцию окисления.

Изучение фотохимического окисления метана и этана Налбандян А.Б. и Фок Н. В. проводили как при комнатной, так и при повышенных температурах. Было найдено, что при комнатной температуре главными продуктами являются соответствующие гидроперекиси. С повышением температуры, наряду с перекисями, начинают появляться и альдегиды. Начиная с 500К, выход перекисей падает, а выход альдегидов продолжает расти и при 600К главными продуктами становятся альдегиды, СО и СО₂. Кинетические кривые образования перекисей и альдегидов аналогичны кривым, полученным при окислении пропана.



Исследование фотохимического окисления углеводородов при низком давлении показало, что:

1) Облегчение инициирования действительно делает возможным окисление при низких температурах, вплоть до комнатной температуры.

2) Основным продуктом такого низкотемпературного окисления является соответствующая алкилгидроперекись.

3) Степень конверсии очень низкая, процесс окисления идет медленно.

Малая длина цепи в этих условиях делает, однако, такое низкотемпературное окисление углеводородов малоэффективным в отношении выходов образующихся продуктов и степени конверсии.

В 1928 году S.C. Lind облучил α -частицами кислородные смеси метана, этана, пропана и бутана. При этом в случае метана были получены только CO_2 и H_2O . В тот же период J. Mc. Lennon и J. Glass изучали действие быстрых электронов на окисление метана (смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ и $3\text{CH}_4 + \text{O}_2$; $T = 320 \text{ K}$; $P_{\text{нач}} = 100\text{-}200 \text{ Торр}$). Были найдены CO , CO_2 , H_2 , H_2O и небольшие количества HCOOH .

В 1958 г. окисление метана (смеси $4\text{CH}_4 + \text{O}_2$ и $\text{CH}_4 + \text{O}_2$) под действием пучка быстрых электронов при комнатной температуре изучали Б. М. Михайлов с сотр. [57]. Мощность дозы (при $P_{\text{нач}} = 760 \text{ Торр}$) составляла $2,7 \cdot 10^{16} \text{ эВ/см}^3\text{сек}$ (для смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ мощность дозы составляет 4 кГр/сек). Источником быстрых электронов служила электронная трубка при напряжении ускоряющего поля 120 кВ и силе тока на выходе 100 мкА. Опыты проводились в стальном сосуде, время облучения составляло 30 мин. Выход реакции для смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ оказался равным 7 молекулам O_2 и 6,2 молекулам CH_4 на 100 эВ. На Рис. 45 показано изменение давления в облучаемой метано-кислородной смеси в течение реакции. Начальный скачок давления на протяжении 20-30 сек связан с разогревом. Далее давление в течение 3-4 мин уменьшается, после чего наблюдается прямолинейный участок, продолжающийся вплоть до израсходования одного из исходных компонентов смеси. После этого падение давления замедляется. Было найдено, что скорость реакции растет с увеличением парциального давления метана и общего давления. Расход метана и кислорода пропорционален времени облучения. Важно отметить, что скорость реакции окисления метана при облучении электронным пучком значительно выше, чем в равновесных условиях, хотя температура смеси газов была значительно ниже (300К при облучении, 723К в равновесных условиях).

При комнатной температуре и начальном давлении смеси 760 Торр метан подвергся превращению на 32% (смесь $\text{CH}_4 + \text{O}_2$). Это значительно превышает степень конверсии при сенсibilизированном ртутью фотохимическом инициировании (0.5% для пропана [43]). В продуктах окисления найдены CO и CO_2 в близких количествах, H_2O , H_2 , HCOOH и небольшие количества CH_3OH и перекисей.



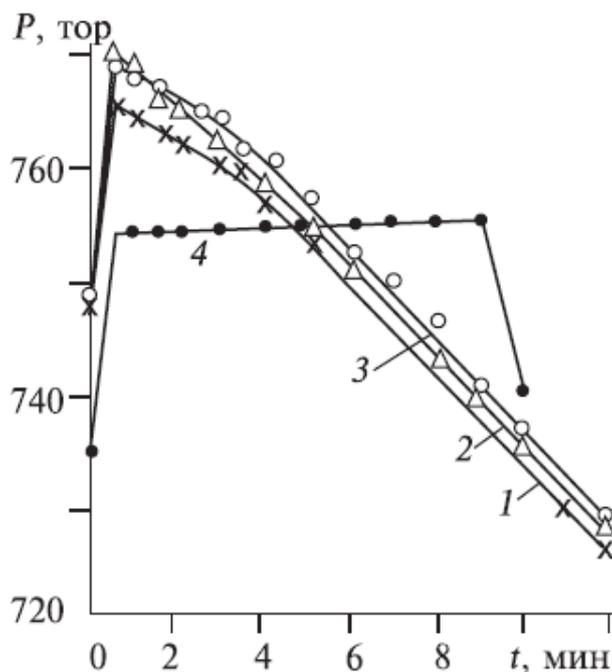


Рис. 45. Изменение давления азота и смесей метана с кислородом в начальный период облучения при комнатной температуре пучком быстрых электронов [31]. 1- $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:1$; 2- $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$; 3 - $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$; 4 — N_2 .

Формальдегид найден только в виде следов (см. Рис. 46).

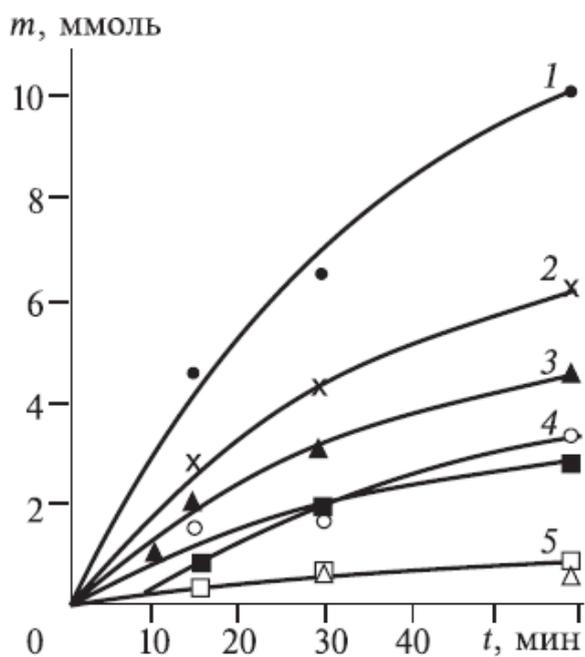


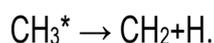
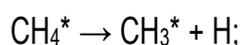
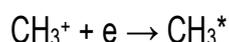
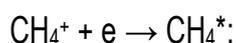
Рис. 46. Зависимость выхода продуктов окисления метана от времени облучения пучком быстрых электронов. Смесь $\text{CH}_4 + \text{O}_2$; $P_{\text{нач}} = 760$ Торр.; $T = 300$ К. 1 - H_2O ; 2 - H_2 ; 3 HCOOH ; 4 - CO и CO_2 , 5 - перекиси и спирты.



Около 50% израсходованного метана переходит в жидкую фазу, основным продуктом которой является HCOOH.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при радиационном иницировании окисления метана при комнатной температуре, в отличие от термического и фотохимического, степень конверсии выше (32% при облучении и 0.5% в равновесных условиях). Авторы считают, что при бомбардировке быстрыми электронами 50% подвергшегося воздействию метана превращается в возбужденные молекулы, а 50% - в ионы.

Масс-спектроскопические данные показывают, что больше всего образуется ионов CH_4^+ и CH_3^+ и лишь немного ионов CH_2^+ . Ионы нейтрализуются с образованием возбужденных частиц, которые могут распадаться на нейтральные свободные радикалы и атомы:



Исходя из малого выхода реакции (6.2 молекулы CH_4 на 100 эВ), авторы приходят к выводу, что изученная реакция либо нецепная, либо цепи очень короткие.

В работах [58, 59] выполнено экспериментальное изучение парциального окисления метана в двух типах СВЧ-разряда: импульсно-периодическом (стримерный псевдокоронный разряд; длина волны 3 см, импульсная мощность до 300 кВт, средняя мощность до 300 Вт, длительность импульса 1 мкс, частота повторения импульсов 1 кГц) и непрерывном (коаксиальный факельный разряд, частота 2.45 ГГц, мощность 1-5 кВт). Исходные реагенты нагревались до 800-1200 К и подавались в разрядную камеру, совмещенную с зоной горения метана. Авторы отмечают, что используемый СВЧ-разряд действует на систему в двух направлениях. Во-первых, он эффективно вводит дополнительную тепловую энергию даже в сильно нагретые реагенты за счет высокой температуры плазмы. Во-вторых, плазма создает активные частицы, способствующие окислению метана в цепных реакциях, и играет роль инициатора горения. На Рис. 47 показаны зависимости степени конверсии метана в плазме СВЧ-разряда [58]. Для реакции парциального окисления метана энергозатраты СВЧ-разряда составляли величину 0.25 эВ/молек. при степени конверсии метана 70% и возрастали до 0.5 эВ/молек при стремлении степени конверсии к 100 %. При этом энергозатраты за счет теплового нагрева составлял (с учетом степени конверсии) 2.6 - 2.8 эВ/молек. Нагрев смеси газов позволил значительно увеличить длину цепи реакции окисления и при внешнем иницировании цепного процесса существенно увеличить степень конверсии метана при данной температуре.



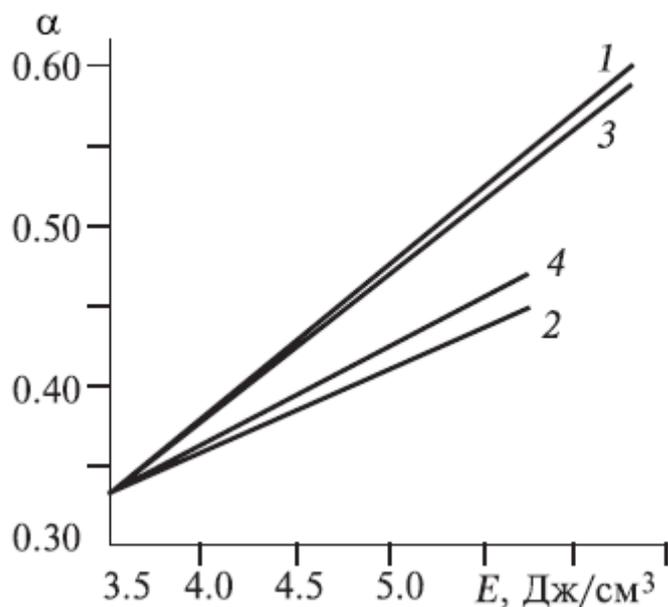
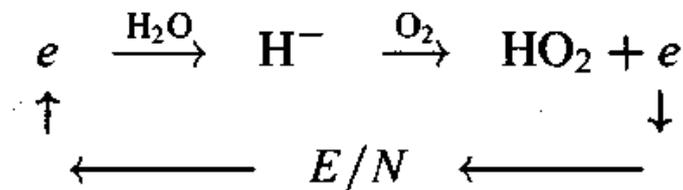


Рис. 47. Зависимость степени конверсии метана от энерговклада. 2, 4 - эффект от возрастания теплового энерговклада; 1, 3 - эффект от возрастания плазменного энерговклада (1, 2 - эксперимент; микроволновый разряд атмосферного давления факельного типа; 3, 4 - результаты модельных расчетов) [58].

Авторами работы [60] на основе самосогласованной модели проведен численный анализ кинетики плазмохимических реакций, инициируемых в низкотемпературной плазме газового разряда в смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ атмосферного давления. Рассмотрен цепной механизм образования радикалов в ионно-молекулярных процессах с участием молекул воды и кислорода, который позволяет значительно сократить затраты энергии на получение продуктов окисления. Показано, что в условиях несамостоятельного разряда атмосферного давления, инициируемого электронным пучком, энергозатраты на образование молекулы метанола могут быть в 4-5 раз меньше, чем в самостоятельном разряде, и составлять несколько единиц электрон-вольт. Особое внимание уделено ионно-молекулярным процессам, которые могут привести к появлению таких радикалов. В частности, цепочка реакций



дает радикалы OH , HO_2 и электрон, который может многократно участвовать в их образовании, получая необходимую для этого энергию от поля. При наличии подобной цепи существенно снижаются энергозатраты на образование конечных продуктов реакций.

В работе [61] проводилось численное моделирование плазмокаталитического эффекта при окислении метана в смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ атмосферного давления под действием



импульсного электронного пучка, содержание O_2 варьировалось в пределах 3-7%. Проведенные расчеты показали, что механизм конверсии метана под действием электронного пучка в основном совпадает с известным цепным механизмом автоокисления насыщенных углеводородов в смесях с кислородом. Облучение смеси электронным пучком существенно влияет на начальную стадию процесса окисления. Дополнительная генерация радикалов приводит к увеличению выхода основных продуктов окисления метана.

В работе [62] представлены результаты экспериментального исследования парциального окисления метана при воздействии импульсного электронного пучка. Исследования выполнены на импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500. Состав исходной реакгентной смеси и изменение состава смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка на смесь $CH_4+O_2+H_2$ измеряли квадрупольным масс-спектрометром МХ-7403. Изменение содержания компонент газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика. При воздействии импульсного электронного пучка на смесь метана, кислорода и водорода (суммарное давление 350-500 Торр) реализован неравновесный режим парциального окисления метана. Процесс неполного окисления метана эффективно протекал при высокой концентрации кислорода (выше 30%) в исходной смеси. На Рис. 48 приведены зависимости от исходного парциального давления метана площади пиков основных продуктов разложения метана.

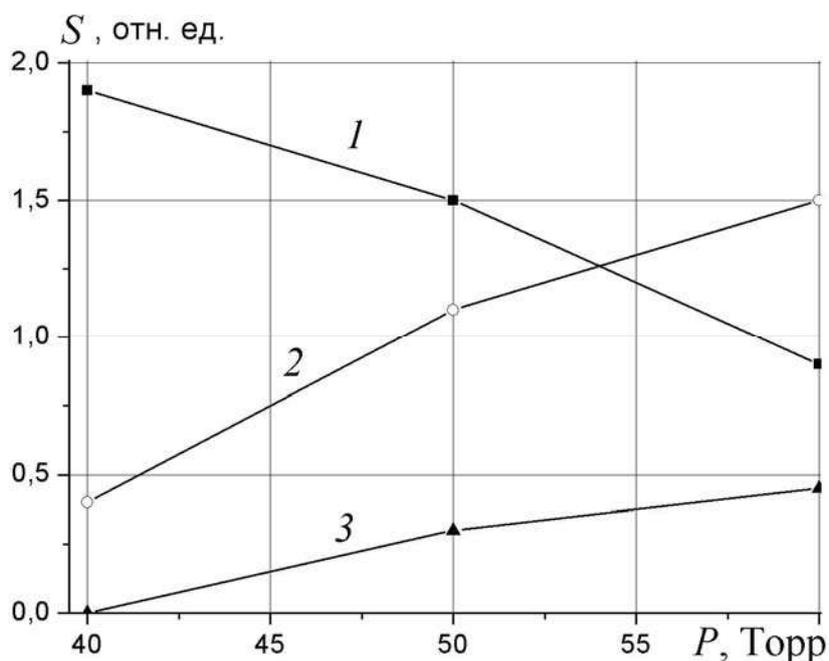


Рис. 48. Зависимость от исходного давления метана площади пиков CO_2 (1), CO (2) и H_2 (3) масс-спектра смеси газов после воздействия импульсного электронного пучка. Значения площади пика водорода увеличены в 10 раз.

Выполненные исследования показали, что при увеличении исходного парциального давления метана в смеси газов $CH_4+O_2+H_2$ и постоянном давлении кислорода в конечных продуктах возрастает доля монооксида углерода и водорода. Энергозатраты электронно-



го пучка на конверсию метана не превышали 0.05 эВ/молек. При воздействии импульсного электронного пучка происходило полное разложение метана за один импульс.

2.5. Конверсия сероуглерода CS_2 в атмосферном воздухе

Цепной механизм протекания реакций обнаружен группой Ю.Н.Новоселова при исследовании разложения сероуглерода под действием импульсного электронного пучка и в несамостоятельном объемном разряде, инициируемом электронным пучком. В работах [63, 64] приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований процессов воздействия импульсных электронных пучков нано - и микросекундной длительности на азотно-кислородную смесь атмосферного давления с примесью сероуглерода CS_2 . Обнаружены два режима конверсии примеси, зависящие от типа используемого пучка и отличающиеся как механизмом, так и конечными продуктами. Экспериментально исследовано влияние на конверсию примеси внешнего электрического поля.

Все эксперименты выполнялись в модельных газовых смесях на основе азота и кислорода. При этом содержание азота N_2 изменялось от 89 до 99%, кислорода O_2 - от 0.1 до 10%. Содержание исследуемой примеси CS_2 изменялось от 0.005 до 1%. Для облучения модельных газовых смесей использовались два ускорителя электронов с разными параметрами. В наносекундном диапазоне времени использовался малогабаритный ускоритель РАДАН. Генерируемый им пучок электронов имел параметры: энергия электронов 180 кВ, длительность импульса на полувысоте 3 нс, плотность тока пучка 800 А/см², частота следования импульсов до 10 Гц. В ряде экспериментов в облучаемом объеме зажигался несамостоятельный разряд, инициируемый наносекундным пучком электронов. Разряд зажигался в промежутке длиной 1 см при подключении к нему конденсатора емкостью 12 нФ, заряжаемого до напряжения 1-25 кВ. В микросекундном диапазоне времени использовался ускоритель с плазменным катодом. Этот ускоритель формировал радиально расходящийся пучок электронов сечением ~ 1.5 м², с энергией электронов 280-300 кэВ, плотностью тока 0.1– 10 мА/см², длительность импульса 48 мкс. Облучению подвергался объем 170 л, в этом же объеме при длине зазора 10 см зажигался несамостоятельный объемный, поддерживаемый электронным пучком. Максимальная напряженность поля в плазме объемного разряда составляла 5 кВ/см.

При облучении смеси наносекундным пучком электронов получено, что начальная концентрация CS_2 слабо влияет на угол наклона зависимости концентрации молекул сероуглерода от количества импульсов облучения. Минимальное значение затрат энергии было равно 0.8 эВ/молек., что существенно меньше энергии диссоциации молекулы сероуглерода, равной 7.6 эВ. Исследован также процесс конверсии CS_2 в несамостоятельном объемном разряде, инициируемом наносекундным пучком. На Рис. 49 представлена зависимость величины затрат энергии от напряженности поля в столбе объемного разряда. Получено, что в интервале напряженности электрического поля E от 0 до 1.5 кВ/см значение энергозатрат изменяется незначительно и находится в пределах 0.6 - 0.9



эВ/молек. Это значительно ниже энергии диссоциации как сероуглерода, так и кислорода.

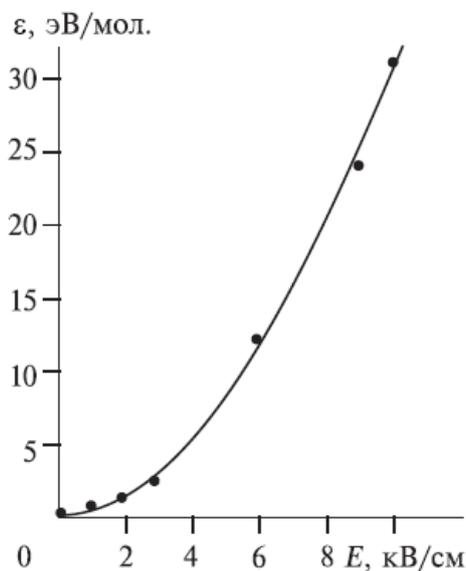


Рис. 49. Зависимость затрат энергии на удаление одной молекулы примеси от напряженности поля E в столбе несамостоятельного разряда, инициируемого наносекундным пучком электронов.

Увеличение напряженности поля приводит к значительному росту затрат энергии ϵ , величина которых при $E > 10$ кВ/см превышает 35 эВ/молек. Низкие значения затрат энергии на конверсию одной молекулы указывают на возможность осуществления цепного процесса. В режиме облучения смеси слаботочным пучком микросекундной длительности также зафиксировано линейное снижение концентрации CS_2 с ростом числа импульсов облучения. Зависимости количества удаленных молекул ΔCS_2 и затрат энергии ϵ от начальной концентрации CS_2 показаны на Рис. 50. В интервале начальных концентраций $[CS_2]_0 = 0.3 - 1\%$ затраты энергии на конверсию сероуглерода составляют 1.8 - 1.2 эВ/молек.

В опытах было показано, что при сравнимых величинах удельной энергии, вводимой в газ пучком электронов, режимы облучения существенно различаются конечными продуктами конверсии CS_2 . При облучении сильноточным пучком электронов наносекундной длительности в качестве основных продуктов зафиксированы оксиды серы и углерода. После обработки исходной смеси электронным пучком малой плотности тока и микросекундной длительности в плазмохимическом реакторе обнаружены твердая фаза, а также вязкая жидкость. Анализ показал, что эти вещества соответствуют общему составу элементному $(-CS)_n$, при этом в следовых количествах обнаружено присутствие SO_2 .

Согласно проведенному анализу при ионизации сильноточным пучком электронов наносекундной длительности реализуется цепной механизм окисления CS_2 , в котором инициирующим реагентом является атомарный кислород:



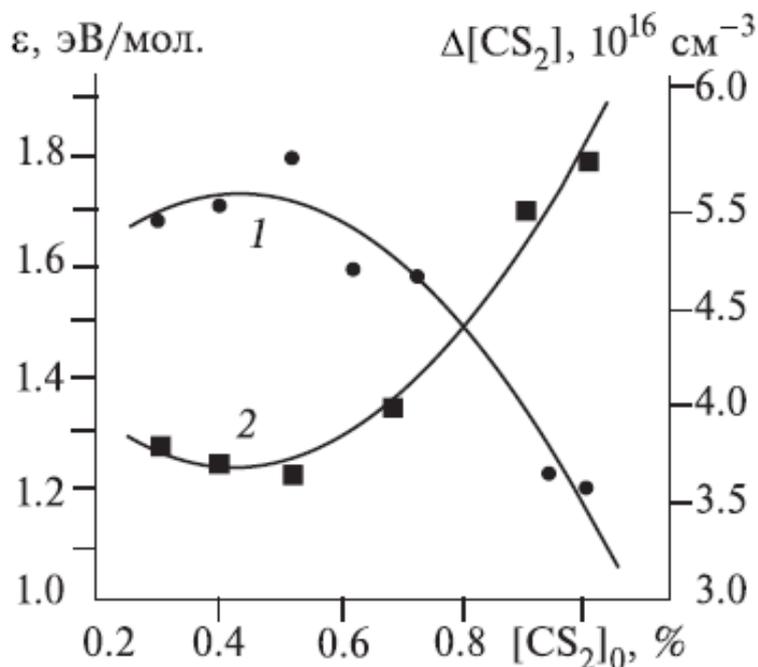


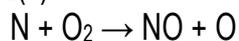
Рис. 50. Зависимости затрат энергии ε (1) и количества удаленных молекул $\Delta[\text{CS}_2]$ (2) от начального содержания сероуглерода в смеси $[\text{CS}_2]_0$ при ее облучении слабощелочным пучком электронов микросекундной длительности.



Наработка атомарного кислорода происходит под действием пучка через электронные состояния O_2 и в реакциях с электронно-возбужденными молекулами азота N_2^* :



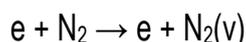
При достаточной интенсивности электронного пучка наработанного в реакциях (10), (11) количества радикалов O достаточно для запуска цепного механизма (5) - (9). При снижении концентрации CS_2 ниже некоторой критической цепной механизм прерывается, атомарный кислород перестает нарабатываться в реакциях (8), (9) и окисление сероуглерода прекращается. Согласно расчетам, основными продуктами разложения CS_2 являются оксиды серы SO_2 и углерода CO , в небольших количествах образуются NO , SO и S_2 , что и было зафиксировано в экспериментах. Присутствие в смеси азота приводит к потере радикалов O в реакциях синтеза оксидов азота:



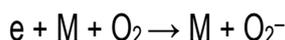
здесь $N_2(v)$ – колебательно возбужденные молекулы азота.

Другой механизм конверсии сероуглерода реализуется при возбуждении смеси $N_2 - O_2 - CS_2$ слаботочным пучком электронов микросекундной длительности. В этом случае пучок не обладает достаточной интенсивностью и плотность электронов плазмы здесь на два порядка ниже. Концентрация создаваемых слаботочным пучком заряженных частиц мала и соизмерима с концентрацией свободных радикалов O . При этом цепной механизм не возникает, хотя окисление и происходит: по расчетам концентрация SO_2 оказывается на три порядка меньше, чем в сильноточном режиме облучения. В случае слаботочного пучка электронов потери ионов за счет электрон-ионной рекомбинации резко снижаются и в плазме создаются благоприятные условия для конверсии CS_2 через образование кластерных ионов. Концентрация таких ионов составляет величину $[A^\pm] \sim 10^3 \text{ см}^{-3}$. Снижение концентрации CS_2 происходит в быстрых реакциях образования кластеров типа $A^\pm(CS_2)_n$, с последующей полимеризацией сероуглерода и образованием молекул $(-CS-)_n$. Скорость этих процессов значительно выше скорости реакций с участием свободных радикалов O . Было установлено, что кластерными ионами в рассматриваемых экспериментах являются отрицательные ионы O_2^- , скорость образования которых почти полностью контролируется процессом трехчастичного прилипания электронов к молекулярному кислороду.

При зажигании объемного разряда, инициируемого электронным пучком наносекундной длительности, влияние напряженности электрического поля проявляется в монотонном снижении количества конвертированных молекул $\Delta[CS_2]$, что приводит к увеличению затрат энергии. Основной причиной уменьшения $\Delta[CS_2]$ является ускорение потери атомарного кислорода в реакции (12), поскольку с ростом напряженности электрического поля в разряде увеличивается скорость колебательного возбуждения азота в разряде



Более сложный характер влияния электрического поля обнаруживается в разряде, поддерживаемом слабым электронным пучком. [65] На Рис. 51 точками показана зависимость количества конвертировавшихся молекул CS_2 от напряженности электрического поля. Поскольку убыль молекул сероуглерода в этом режиме связана с образованием кластеров, а кластерными ионами являются ионы O_2^- , характер изменения $\Delta[CS_2]$ должен определяться скоростью образования кластерных ионов в реакции трехчастичного прилипания



Зависимость скорости этого процесса v_i от напряженности внешнего поля имеет ярко выраженный немонотонный характер, и показана на Рис. 51 сплошной линией. Видно, что существует корреляция между экспериментальными точками и расчетной скоростью трехчастичного прилипания v_i . Количественное сравнение по эффективности конверсии CS_2 с экспериментом провести не удалось из-за отсутствия необходимых данных



по константам скоростей ионно-молекулярных реакций образования кластеров с участием O_2^- .

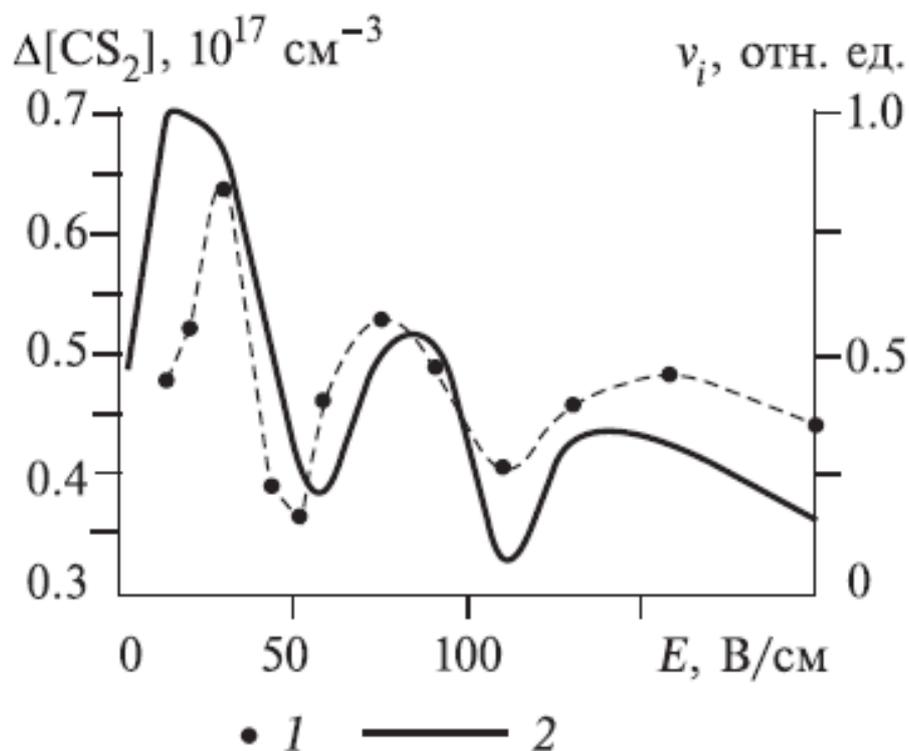


Рис. 51. Зависимость количества молекул сероуглерода $\Delta[CS_2]$, удаленных за 30 импульсов пучка электронов микросекундной длительности (точки) и расчетная зависимость скорости v_i генерации отрицательных ионов $(O_2)^-$ (сплошная кривая) от напряженности E электрического поля в несамостоятельном разряде.

Для анализа механизмов конверсии CS_2 была создана модель плазмохимических процессов, инициируемых в импульсными пучками электронов в азотно-кислородной смеси с примесью сероуглерода [30]. На Рис. 52 представлены схемы основных процессов, протекающих при разложении CS_2 импульсным электронным пучком.



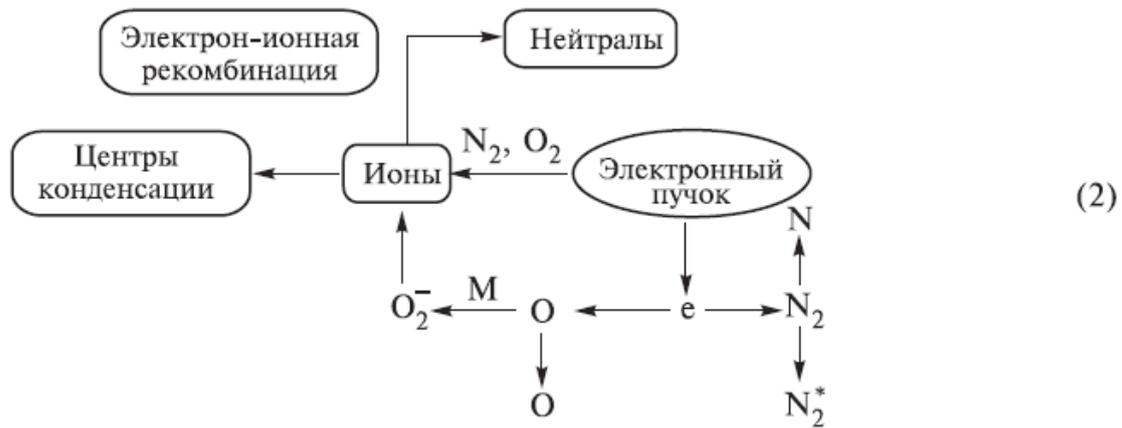
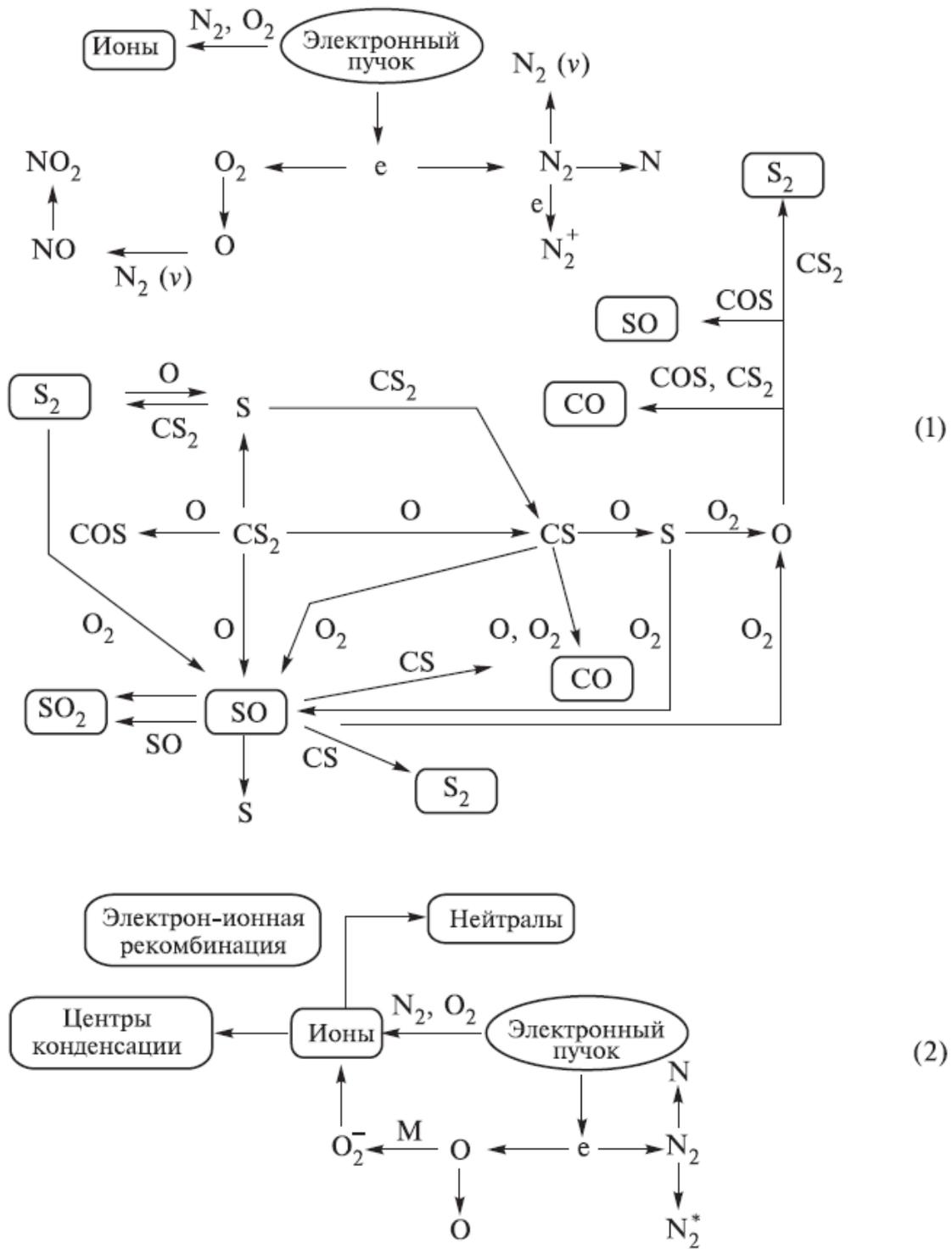


Рис. 52. Схема процессов, протекающих в смеси $N_2+O_2+CS_2$ при воздействии импульсного электронного пучка длительностью 3 нс (1) и 48 мкс (2).



ГЛАВА 3. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

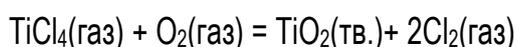
Открывшиеся в 90-е годы значительные перспективы использования особых, иногда уникальных физических, химических, механических, биологических свойств наноразмерных частиц и материалов на их основе позволили признать их применение новой «ключевой» технологией XXI века, сравнимой по значимости с уже развитыми ранее компьютерно-информационной и биотехнологиями. Основную часть применяемых наночастиц составляют оксиды (61.3% в 1996 году, 73.4% в 2000 году). При этом наиболее широко используются оксиды SiO₂ (28.5%), Al₂O₃ (22,1%) и TiO₂ (8.8%) [66]. Широкое применение уникальных свойств дисперсных и компактированных наноматериалов часто сдерживается высокой стоимостью их получения. Поэтому в настоящее время ведутся обширные исследования по разработке новых технологий их синтеза [67].

3.1. Неравновесный плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов

Диоксид титана является одним из важнейших неорганических материалов. Наноразмерный порошок диоксида титана используется как пигмент, в фотоэлектрических солнечных элементах, как фотокатализатор, газовый датчик, биодатчик и оптический материал, потому что он имеет высокий показатель преломления (>2,5), хорошую фотокаталитическую активность, высокое сопротивление химическим воздействиям и термически стабилен. Мировое потребление TiO₂ в 2001 г. превысило 4 млн. т. В настоящее время методам получения диоксида титана уделяют много внимания, он хорошо изучен и синтезирован многими способами. Поэтому основные закономерности разных способов получения нанодисперсных материалов можно сравнивать по характеристикам синтезированного диоксида титана.

Известно, что диоксид титана - это материал с несколькими кристаллическими формами, четыре из которых найдены в природе: рутил, анатаз, брукит и TiO₂(B). Нанокристаллический анатаз используется как фотокатализатор и в солнечных элементах. Нанодисперсный кристаллический диоксид титана со структурой типа рутил широко используется в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности. Кристаллическая структура рутил наиболее термически стабильная фаза TiO₂, сохраняющая свою структуру вплоть до температуры плавления.

Все методы синтеза нанодисперсного диоксида титана условно можно разделить на газофазные и жидкофазные (золь-гель метод). Хлорный процесс является наиболее широко используемым газофазным методом получения TiO₂. Он позволяет синтезировать кристаллический диоксид титана с заданным соотношением кристаллических фаз рутил и анатаз. В хлорном процессе тетрахлорид титана окисляется кислородом:



В работе [68] приведены результаты исследования фото-каталитических свойств нанодисперсного диоксида титана, синтезированного из смеси $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2$ в диффузном пламени при температуре 2000 К. Средний размер частиц составлял 15–30 нм при содержании частиц с кристаллической структурой анатаз от 40% до 80%. На Рис. 53 показана ПЭМ-фотография частиц диоксида титана.

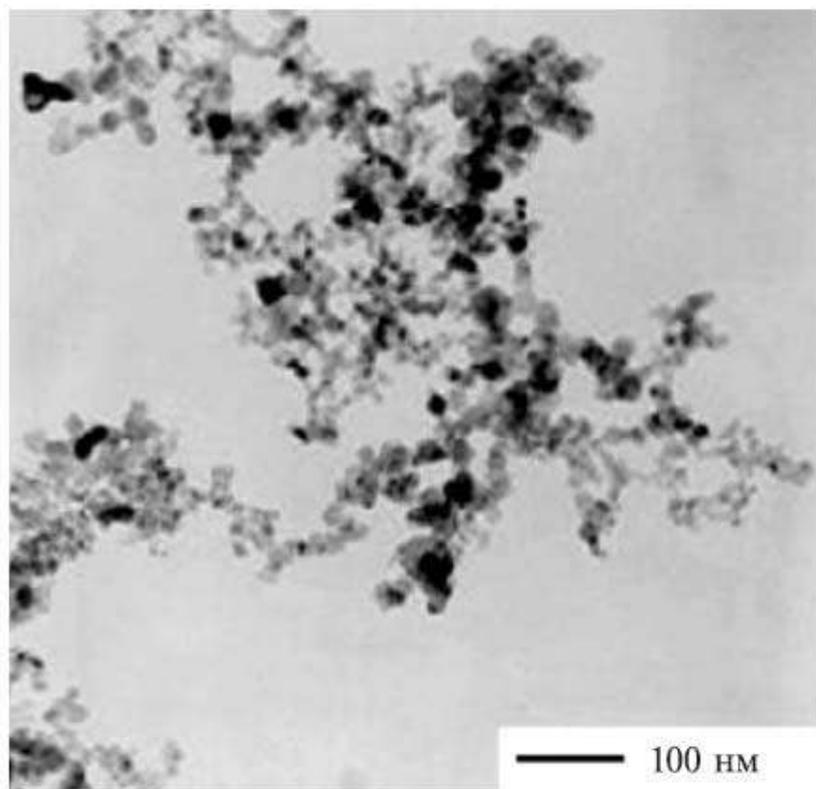
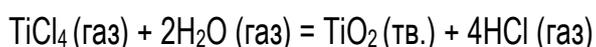


Рис. 53. ПЭМ-фотография нанодисперсного TiO_2 .

Но высокая температура процесса синтеза (1700 - 2000 К) усложняет технологический процесс [68, 69]. С целью снижения температуры и уменьшения размера частиц порошка в работе [69] выполнены исследования газофазного гидролиза TiCl_4 по реакции:



Получено, что при температуре синтеза 560-700К образуется аморфный TiO_2 , а при температуре 700-900К - кристаллический с решеткой типа анатаз. Продолжительность пребывания смеси газов в реакторе изменялась от 0.3 с до 1 часа. На Рис. 54 приведены рентгенограммы порошка TiO_2 , полученного при разной температуре.



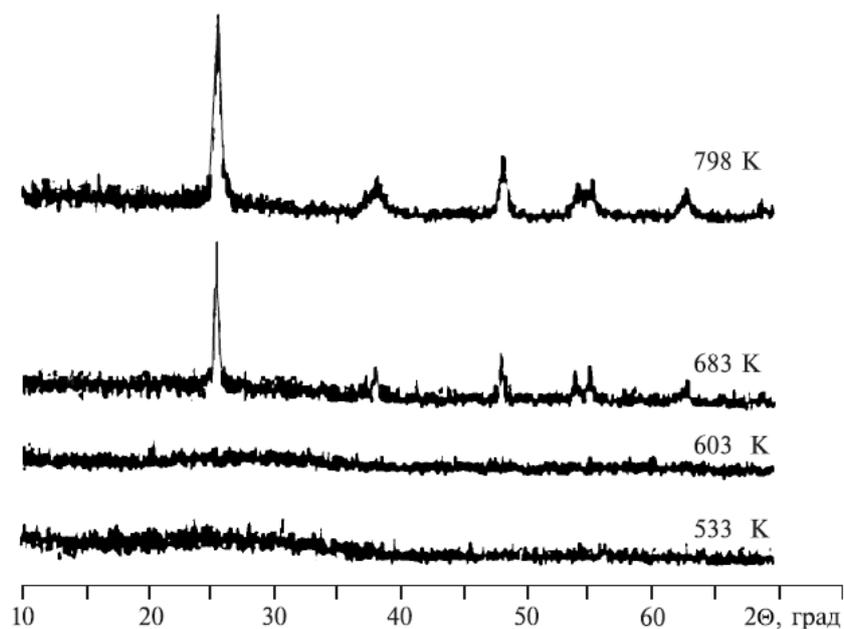


Рис. 54. Рентгенограммы нанодисперсного диоксида титана, синтезированного при разной температуре [4].

Авторы отмечают низкую агломерируемость порошка. Значения среднего размера частиц, измеренные с помощью просвечивающего электронного микроскопа и по методу БЭТ, совпадают. Средний размер частиц диоксида титана уменьшается с ростом температуры синтеза с 120 нм (560 К) до 18 нм (при 825 К). На Рис. 55 показана фотография порошка, полученная на просвечивающем электронном микроскопе. В статье приведены также данные сравнения разных методов получения нанодисперсного диоксида титана (см. табл. 7).

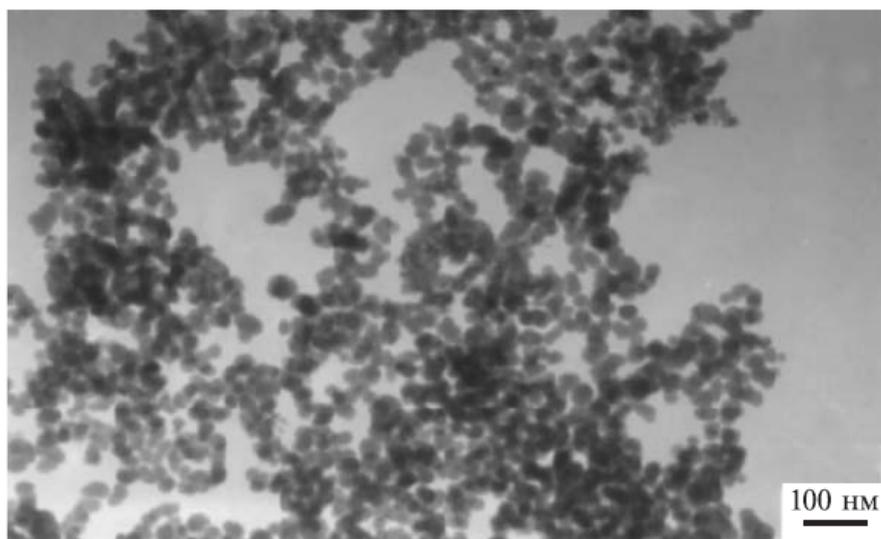


Рис. 55. ПЭМ - фотография нанодисперсного диоксида титана. Температура синтеза 710 К.



Таблица 7

Метод синтеза	Хлорный процесс (газофазный)	Классический сульфатный процесс (жидкофазный)	Пламенный синтез (газофазный)	Пиролиз титанорганических соединений (газофазный)	Конденсация в инертном газе (PVD)	Золь-гель метод (жидкофазный)
Исходные материалы	$TiCl_4 + O_2$	$TiOSO_4 + H_2O$	$TiCl_4 + O_2 + H_2O$	$Ti(OC_4H_9)_4$, например	Ti	$Ti(OC_4H_9)_4$ например
Характер процесса	Постоянный	Периодический	Постоянный	Постоянный	Периодический	Периодический
Температура синтеза (°C)	1400-1500	Синтез ниже 100, Отжиг выше 700	Выше 1000	900		Гидролиз ниже 100, отжиг выше 600
Размер частиц (нм)	100-400	100-400	30-60	<100	5-15	15
Агломируемость	слабая	сильная	Слабая или сильная	слабая	слабая	сильная
Выход продукции	комерческий	комерческий	комерческий	Лабораторный масштаб	Лабораторный масштаб	Лабораторный масштаб
Побочные продукты	Cl_2 ,	H_2SO_4 , кислая вода, SO_2 , SO_3	$Cl_2 + HCl$	C_4H_8 или C_4H_9OH	—	C_4H_9OH и орг. растворитель
Основные проблемы	сильная коррозия	большие энергозатраты, Большой расход воды	большой разброс частиц по размеру	дорогой прекурсор, содержание углерода в частицах TiO_2	Очень низкий выход	Дорогой прекурсор и растворители

В работах [70, 71, 72] выполнены исследования синтеза нанодисперсного диоксида титана при термическом газофазном разложении металлоорганического прекурсора, в качестве которого использовался тетрабутоксититан (titanium tetraisopropoxide) $(C_4H_9O)_4Ti$.

Температура разложения тетрабутоксититана ниже 800К, но только при температуре в реакторе выше 800 градусов отмечается начало формирования частиц с кристаллической фазой типа анатаз, и при температуре выше 900К частицы имеют такую кристаллическую структуру. Формирование кристаллической структуры типа рутил начинается при температуре разложения выше 1500 К [70]. На Рис. 56 приведена зависимость размера частиц диоксида титана от температуры разложения тетрабутоксититана, а на Рис. 57 показана форма частиц.

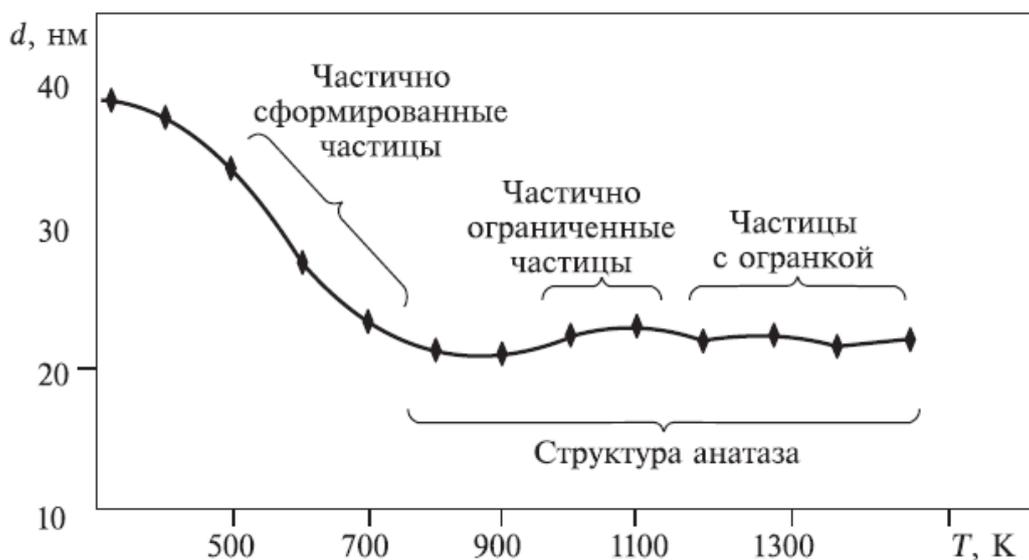


Рис. 56. Зависимость размера частиц от температуры синтеза.

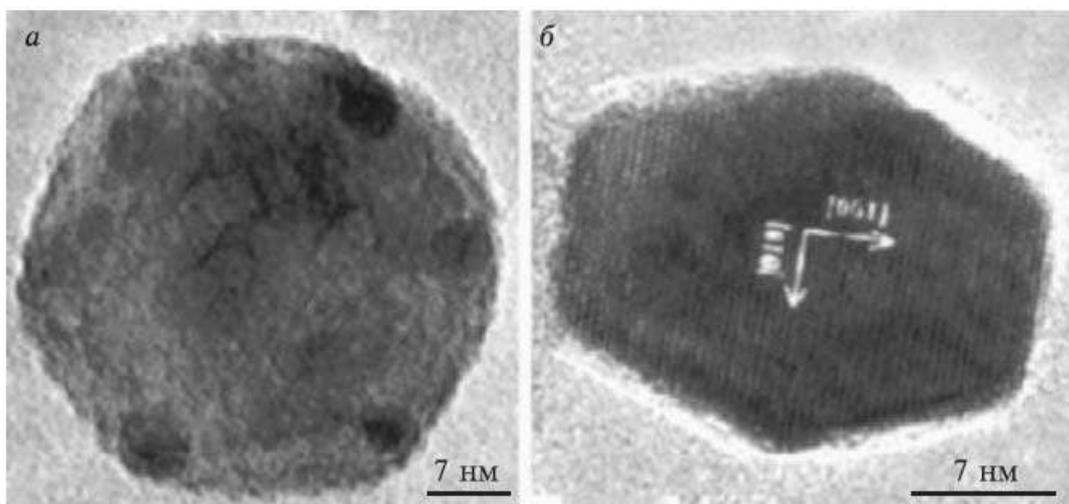


Рис. 57. Форма частиц TiO_2 , синтезированных при температуре 1200 (а) и 1500 К (б).

В работе [71] разложение тетрабутоксититана в смеси с кислородом (давление смеси 30 Па) проводилось в плазме ВЧ - разряда. Несмотря на высокую температуру в области разряда, при разложении $(C_4H_9O)_4Ti$ образовывались аморфные частицы диоксида титана со средним размером 25 нм. При последующем отжиге при температуре 900-1100К формировалась кристаллическая структура частиц. Решетка типа рутил в заметных количествах формировалась только при температуре выше 1100 К. На Рис. 58 приведена ПЭМ-фотография нанодисперсного диоксида титана.

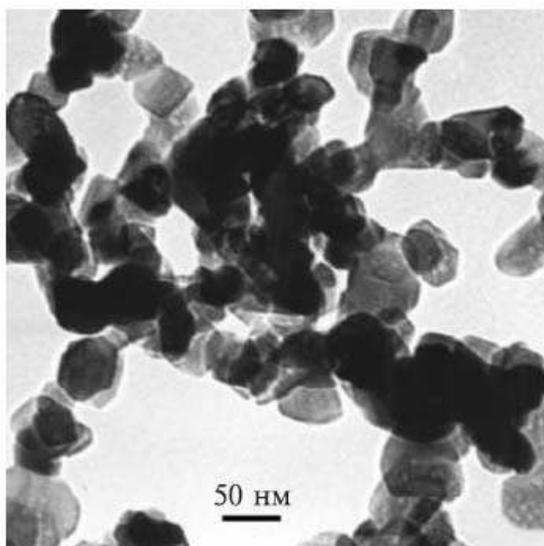


Рис. 58. Фотография порошка TiO_2 после отжига при 1100 К в течение 1.5 часа.

В работе [72] также отмечается формирование нанодисперсного диоксида титана с решеткой типа анатаз при температуре разложения тетрабутоксититана 900 К. При отжиге синтезированных частиц при температуре выше 1000 К происходит перестройка решетки в рутил. На Рис. 59 показаны рентгенограммы синтезированного диоксида титана.

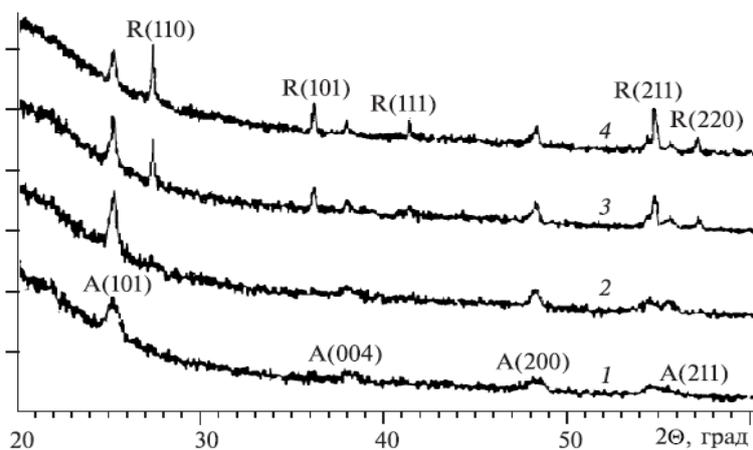


Рис. 59. Рентгенограммы нанодисперсного диоксида титана до (1) и после отжига течение часа при 1000 (2), 1050 (3) и 1200 К (4). Размер частиц 23 нм [72].



На Рис. 60 приведены микродифрактограмма и ПЭМ-изображение частиц TiO_2 до отжига.

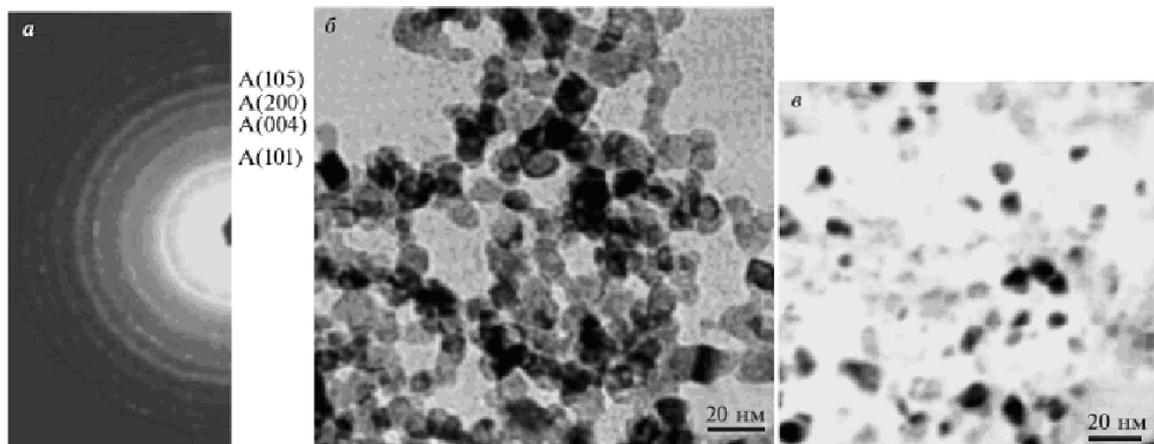


Рис. 60. Дифрактограмма (а), светлопольное (б) и темнопольное (в) изображение синтезированного диоксида титана.

Условия синтеза нанодисперсного диоксида титана из абляционной плазмы близки к условиям получения диоксида титана в цепном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком. В обоих случаях частицы формируются при охлаждении и конденсации пара в буферном газе при низкой температуре. Исследование синтеза нанодисперсного диоксида титана из абляционной плазмы, формируемой импульсным лазерным излучением [73, 74], показывает, что для формирования кристаллической решетки важны условия формирования частиц, а не начальная температура абляционной плазмы. В работе [73] приведены результаты исследования диоксида титана, синтезированного при распылении подложки импульсным лазерным излучением ($\lambda=1.064$ мкм, $\tau=15$ нс, плотность энергии излучения на подложке 28 кДж/см²). Схема установки показана на Рис. 61.

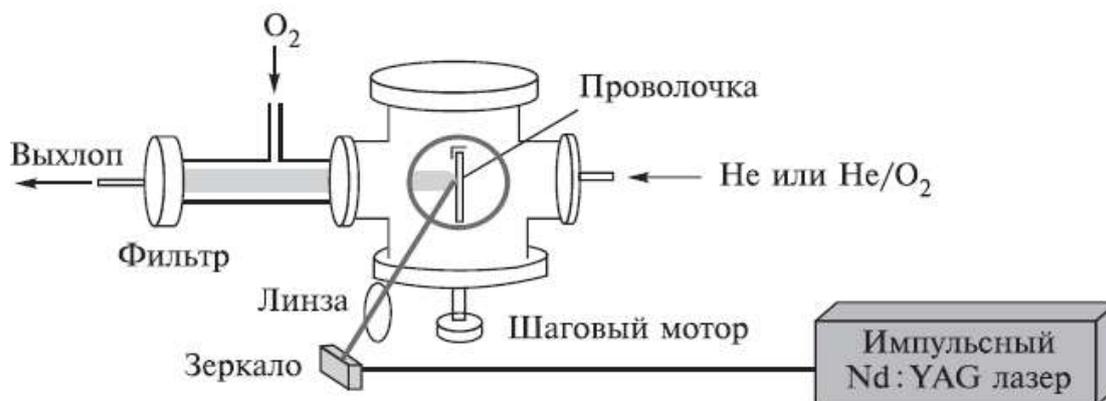


Рис. 61. Блок-схема экспериментального стенда синтеза нанодисперсного диоксида титана из абляционной плазмы [73].



При распылении титановой подложки в атмосфере He + O₂ обнаружено формирование частиц TiO₂ со структурой анатаз и размером частиц 10 - 50 нм. При лазерном распылении массивной подложки из диоксида титана в инертной атмосфере (He) формируются аморфные нанодисперсные частицы TiO₂. Подложки из диоксида титана были получены прессованием частиц TiO₂ с кристаллической решеткой анатаз или рутил. Только при распылении диоксида титана в атмосфере кислорода удалось получить нанодисперсный TiO₂ с кристаллической структурой (тип - анатаз) [73]. Авторы отмечают, что полученные частицы имеют бимодальное распределение по размеру - крупные частицы (0.1-1 мкм) и мелкие (10-50 нм). Крупные частицы формируются при выбросе фрагментов подложки, а мелкие - при конденсации молекулярного пара. Условия синтеза частиц при абляции лазерным излучением и их свойства приведены в табл. 8. Белым цветом обладают только кристаллические частицы. Серый цвет синтезированного порошка означает присутствие аморфной фазы диоксида титана.

Таблица 8. Условия синтеза и параметры порошка.

Материал подложки	Газ в камере	Структура порошка	Цвет частиц
Ti	He	Ti	черный
Ti	He + O ₂	анатаз	белый
TiO ₂ (рутил)	He	рутил с небольшим количеством анатаза	темно-серый
TiO ₂ (рутил)	He + O ₂	рутил / анатаз = 1.5	светло-серый
TiO ₂ (анатаз)	He	рутил / анатаз = 1	темно-серый
TiO ₂ (анатаз)	He + O ₂	рутил / анатаз = 0.5	светло-серый

Выполненные исследования мелких частиц диоксида титана показали, что независимо от материала подложки при распылении в атмосфере кислорода все они имеют кристаллическую структуру с решеткой типа анатаз. При абляции в инертной атмосфере формируются аморфные частицы, имеющие серый цвет. Схема синтеза нанодисперсного диоксида титана показана на Рис. 62.

Электрический взрыв проводников, обеспечивая неравновесный характер процесса формирования наночастиц [75], позволяет синтезировать частицы с новыми свойствами, в частности с высокой избыточной энергией [76]. В этом способе формируется смесь частиц микрометрового размера и нанодисперсных частиц. При использовании специальных фильтров возможно собрать синтезированные наночастицы с удельной площадью до 40-80 м²/г, которые составляют до 30% общей массы частиц. Производительность установки составляет 100-200 г/час нанодисперсии. Взрыв металлической проволоки в атмосфере кислорода или воздуха приводит к формированию нанодисперсных оксидов металлов. Получено [75], что при концентрации кислорода в смеси с инертным газом более 20% (объемных) степень окисления металлических частиц, синтезированных взрывом



проволочки, достигает 100%. Кроме того, удельная площадь поверхности синтезированных оксидных наночастиц в 2-2.5 раза выше, чем у синтезированных этим способом металлических наночастиц.

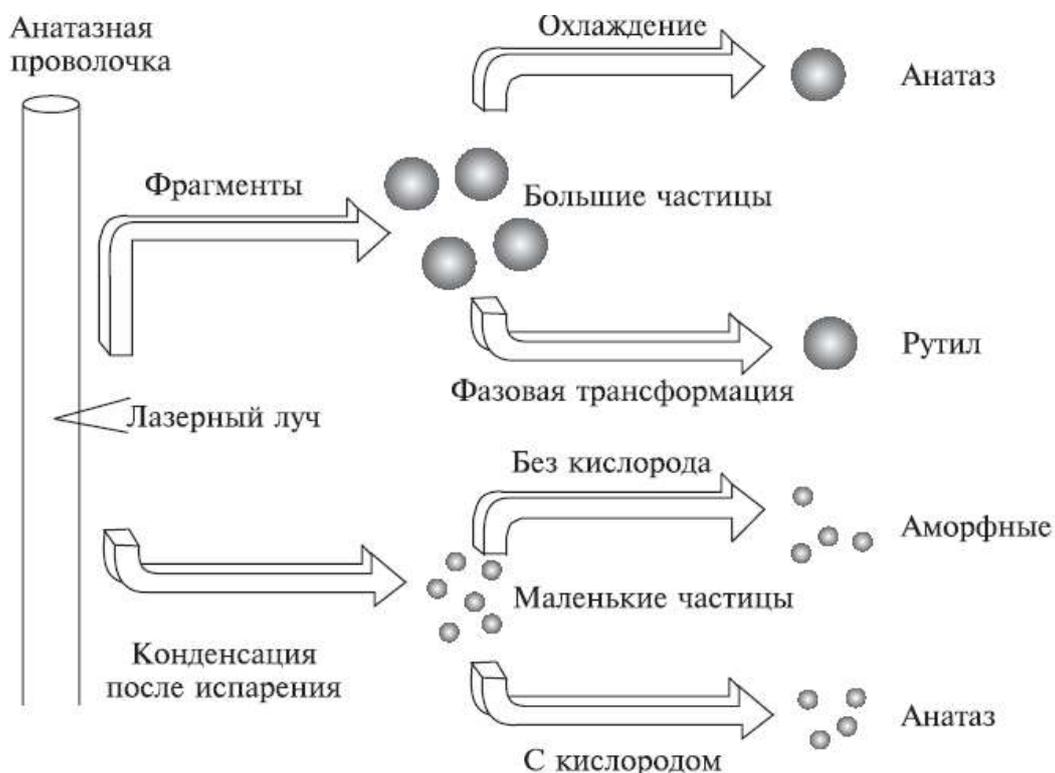


Рис. 62. Схема синтеза порошка диоксида титана при лазерном испарении подложки из TiO_2 .

Синтезированные наноксиды имеют сферическую форму и относительно гладкую поверхность. На Рис. 63 показана фотография частиц диоксида титана, синтезированных при взрыве титановой проволоки в атмосфере кислорода.

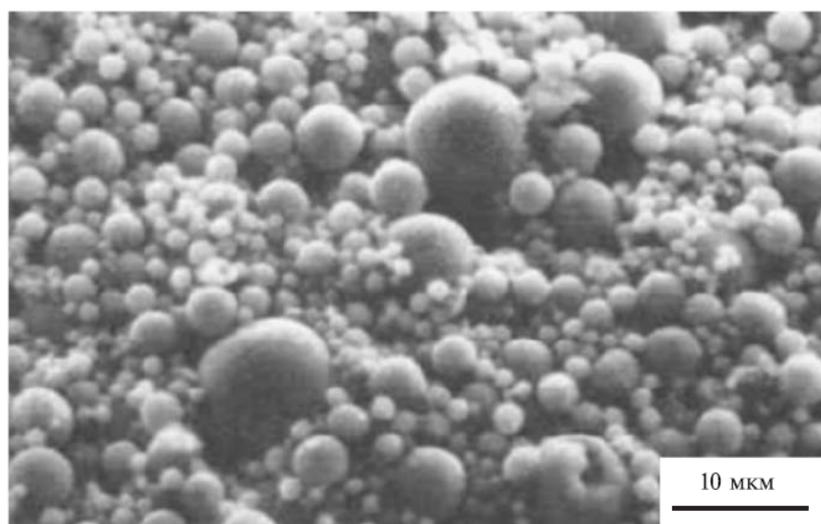


Рис. 63. СЭМ-фотография частиц TiO_2 , полученных методом взрыва титановой проволоки в кислородсодержащей атмосфере.



Экспериментально получено, что частицы нанодисперсного диоксида титана имеют кристаллическую структуру, тип кристаллической решетки (рутил или анатаз) определяется условиями синтеза [75].

Выполненные исследования показали, что при синтезе нанодисперсного диоксида титана материал исходного титансодержащего продукта также не определяет кристаллическую структуру полученных частиц TiO_2 . В работе [77] приведены результаты исследования синтеза диоксида титана при окислении частиц нитрида титана в плазме СВЧ-разряда (2 МГц, 25 кВт). Порошок TiN (частицы размером 28 мкм) подавался в область разряда в потоке смеси кислорода и инертного газа-носителя (Ar). На Рис. 64 приведена схема установки.

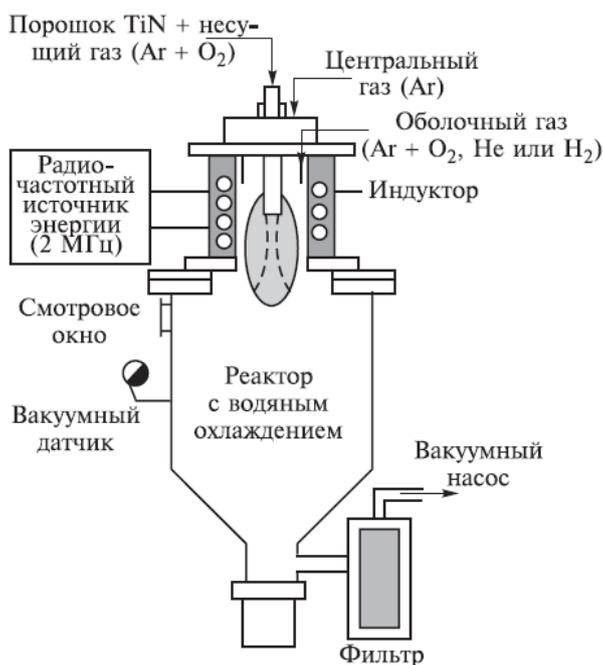


Рис. 64. Схема экспериментального стенда [13].

При малой концентрации кислорода частицы имели ядро из нитрида титана и оболочку из диоксида титана с кристаллической структурой типа рутил. При избыточном содержании кислорода частицы полностью состояли из диоксида титана, но со структурой типа анатаз.

Данные сравнения параметров синтезированного диоксида титана, полученного разными способами, приведены в табл. 9.

Таблица 9.

Способ синтеза TiO_2	Исходные вещества	Размер частиц	Температура синтеза	Структура решетки	
Хлорный процесс	$TiCl_4 + O_2$	100-400 нм	1400-1500 °C	Rutile + anatase	[68]



Окисление в диффузном пламени	$TiCl_4 + O_2$	15–30	1700 °C	Anatase + Rutile	[68]
Газофазный гидролиз	$TiCl_4 + H_2O$	18-120 нм	ниже 600 °C	Аморфные + anatase	[69]
droplet-to-particle method	$(C_4H_9O)_4Ti$ + пропанол	20 - 40	500 выше 1000	anatase Rutile	[70]
Разложение в ВЧ-разряде	$(C_4H_9O)_4Ti + O_2$	Ср. размер 25 нм		Аморфные	[71, 72]
Лазерная абляция	Ti (или TiO_2) + O_2	10 - 50 нм 0.1-2 мкм		anatase	[73, 74]
Абляция импульсным ионным пучком	Ti + O_2	4 - 45 нм 0.3-2 мкм		Rutile + anatase	[75]
Окисление в СВЧ-разряде	TiN + O_2	средний 50 нм		anatase	[77]
Электрический взрыв проволоки	Ti + O_2	20-100 нм		rutile + anatase	[75]

3.2. Синтез нанодисперсного диоксида титана при воздействии импульсного электронного пучка

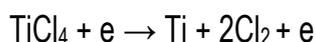
Цепной плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов является новым методом синтеза (Патент РФ № 2264888). Синтез порошка выполнен с использованием специализированного импульсного электронного ускорителя ТЭУ-500. Реактор – цилиндр из кварцевого стекла с внутренним диаметром 14 см и объемом 6 л. Наноразмерный диоксид титана синтезировали при инъекции импульсного электронного пучка в газофазную смесь тетрахлорида титана, кислорода и водорода. Для исследований использовали химически чистый тетрахлорид титана, технический кислород и водород. Реактор прогревали до температуры 90 °C и перед напуском смеси газов откачивали до давления ~1 Па. Полная конверсия тетрахлорида титана происходила за один импульс электронного пучка. Энергозатраты электронного пучка на конверсию тетрахлорида титана составили 2 кДж/моль. Внешний вид синтезированного диоксида титана показан на Рис. 65.



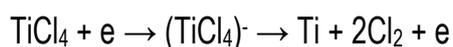


Рис. 65. Внешний вид синтезированного диоксида титана.

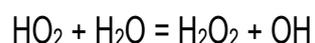
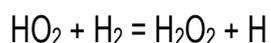
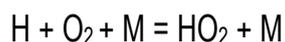
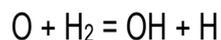
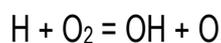
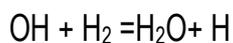
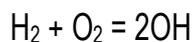
При воздействии импульсного электронного пучка на смесь тетрахлорида титана, кислорода и водорода происходит разложение TiCl_4 электронным ударом в реакции:



Тетрахлорид титана как галогенид обладает большим сродством к электрону, поэтому его разложение возможно также и при диссоциативном прилипании низкоэнергетических электронов в реакции:

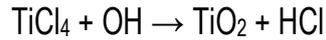
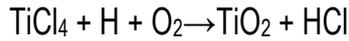


Кроме того, происходит инициирование реакции окисления водорода, основные из которых [21, 78]:



В реакции окисления водорода образуются радикалы OH и атомы водорода, при взаимодействии которых с тетрахлоридом титана происходит синтез диоксида титана:





При оценке баланса энергии в процессе синтеза диоксида титана из смеси тетрахлорида титана, кислорода и водорода в качестве источников энергии необходимо учитывать не только кинетическую энергию электронов пучка, но и энергию, которая выделяется в экзотермической реакции окисления водорода. При разложении 10 ммоль тетрахлорида титана в исходную смесь добавляли 50 ммоль водорода в стехиометрической смеси с кислородом. Значения энергии, необходимой для разложения тетрахлорида титана, и величина энергии, поступающей из разных источников, приведены в табл. 10.

Таблица 10. Баланс энергии процесса синтеза диоксида титана.

Энергия электронного пучка	100 Дж
Энергия диссоциации 2 мл TiCl_4 тетрахлорида титана (8,04 эВ/молек.)	10.2 кДж
Энтальпия реакции окисления водорода $\text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 241.8 \text{ кДж/моль}$	11.6 кДж

Использование замкнутого плазмохимического реактора и импульсный характер процесса синтеза позволяют провести расчет изменения температуры в процессе синтеза по изменению давления в реакторе. На Рис. 66 показана зависимость температуры от времени.

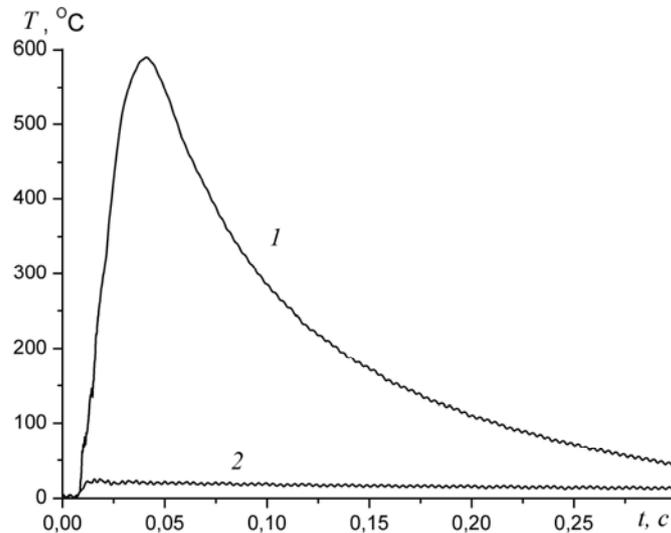


Рис. 66. Изменение температуры в плазмохимическом реакторе в течение процесса синтеза нанодисперсных оксидов (кривая 1). Кривая 2 – изменение температуры только за счет нагрева смеси газов электронным пучком (без воспламенения).

Расчет выполнен по экспериментальной зависимости изменения давления с использованием уравнения состояния для идеальных газов. Проведенные измерения показали, что температура газофазной смеси в процессе синтеза не превышает 900 К, а про-



должительность процесса менее 0.1 с. Процесс деструкции $TiCl_4$ в смеси с водородом и кислородом при инъекции импульсного электронного пучка носит взрывной характер. Наряду с наличием нижнего предела воспламенения смеси (по давлению) и низкими энергозатратами, это указывает на цепной разветвленный характер процесса синтеза TiO_2 при конверсии $TiCl_4$ в смеси с кислородом и водородом.

Размер частиц порошка TiO_2 определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100CXII. На Рис. 67 представлена микрофотография порошка и распределение частиц по геометрическому размеру на основании выборки более 1000 измерений.

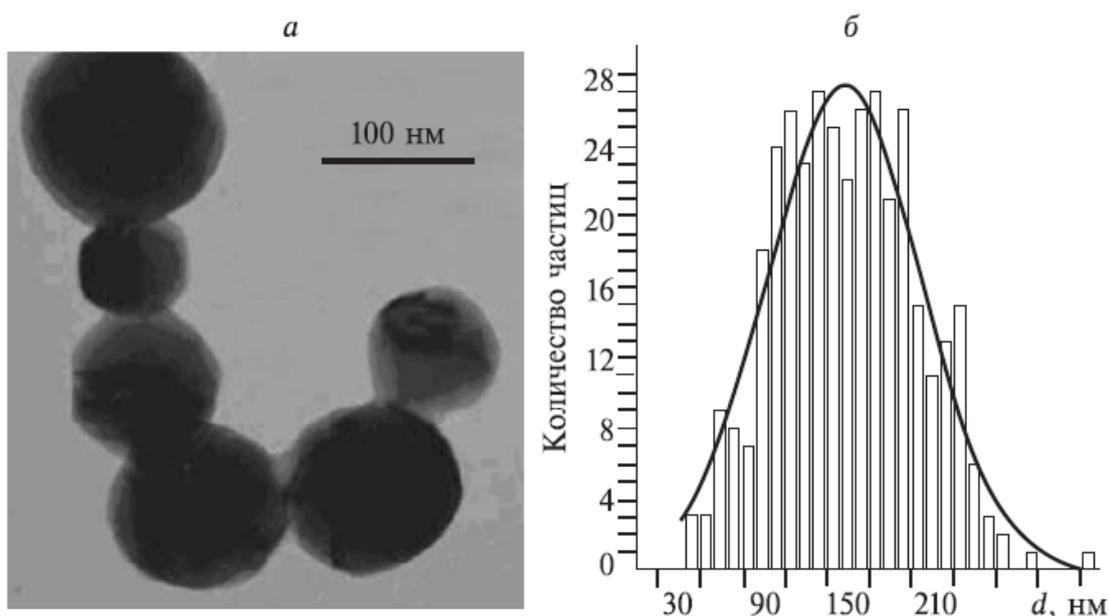


Рис. 67. Фотография, полученная на ПЭМ (а), и гистограмма (б) распределения по размеру частиц синтезированного нанодисперсного диоксида титана. Исходная смесь в ммоль: $H_2 + O_2 + TiCl_4$ (50:25:10), среднечисловой размер частиц 148 нм.

Размер частиц составлял от 90 до 250 нм и зависел от режима синтеза. Уменьшение концентрации $TiCl_4$ в исходной смеси и добавление буферного газа приводило к снижению среднечислового размера частиц до 30-40 нм, что указывает на объемный характер процесса синтеза. Важно также отметить, что синтезированные частицы не имели внутренних полостей.

Выполненные исследования показали, что при разложении тетрахлорида титана формировался нанодисперсный диоксид титана с кристаллической структурой, причем тип кристаллической решетки (анатаз или рутил) определялся условиями синтеза (состав смеси реагентов, суммарное давление и т.п.). На Рис. 68 приведены рентнограммы нанодисперсного порошка TiO_2 , а в табл. 11 – данные по соотношению фаз рутил и анатаз для разных образцов TiO_2 .



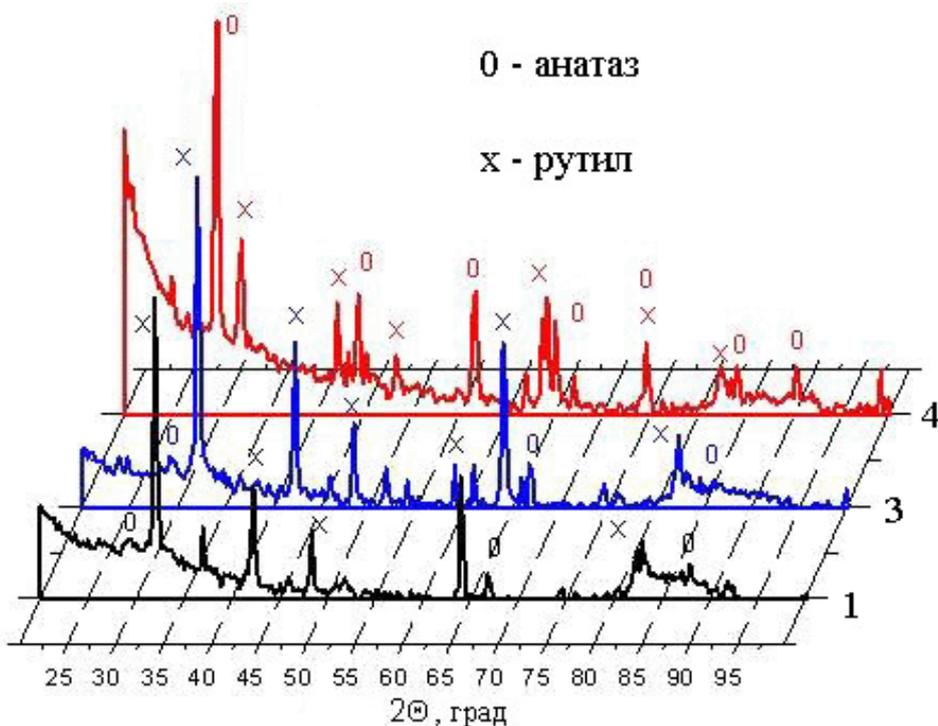


Рис. 68. Рентгенограммы нанодисперсного порошка диоксида титана (1, 3 и 4 соответствуют табл. 11).

Таблица 11. Результаты рентгенофазового анализа нанодисперсного диоксида титана

Образец	Концентрация $TiCl_4$, ммоль	Рутил, %	Анатаз, %	% совпадения
1	5	93	7	92
2	5	90	10	84-86
3	10	86	14	85
4	15	33	67	80
5	10 (+Ar)	39	61	85

В табл. 11 приведены также значения степени совпадения рентгенограммы нанодисперсного порошка диоксида титана с соответствующими табличными данными (21-1272 для анатаза и 21-1276 для рутила). Исходная газозная смесь имела состав: $H_2 + O_2 + TiCl_4$ (50:25:n) (в ммоль). Высокая степень совпадения пиков рентгенограммы с данными эталонных спектров кристаллического диоксида титана и спектрами, указывает на низкое содержание аморфной фазы и дефектов кристаллической структуры в синтезированных образцах TiO_2 .

Несмотря на то, что температура газозной смеси в процессе синтеза не достигла 900 К, в отличие от других методов получения TiO_2 в наших условиях формировались кристаллические наночастицы со структурой решетки типа рутил. Это обусловлено неравновесным характером процесса синтеза. Увеличение концентрации $TiCl_4$ в исходной



смеси или добавление инертного газа (аргона) приводило к образованию преимущественно решетки типа анатаз.

Использование рентгенографического метода исследования позволяет получить более детальную информацию о структуре. Эти данные можно извлечь из рассмотрения уширения рентгеновских линий. Величина уширения определяется двумя факторами: во-первых, размером частиц и, во-вторых, искажениями кристаллической решетки. Чтобы получить сведения об искажении структуры, необходимо учесть степень уширения, обусловленную дисперсностью образца. Размер частиц можно определить из уравнения Дебая – Шеррера [79, 80]:

$$D = 0.94 \lambda / V \cos \theta ,$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — брэгговский угол, V — уширение пика. Уширение пика вычисляли по формуле Уоррена:

$$B^2 = B_s^2 - B_0^2 ,$$

где B_s — полуширина пика измеряемого образца; B_0 — полуширина пика контрольного образца с размером частиц не менее 100 нм.

На Рис. 69 приведены пики дифракционного спектра для синтезированного диоксида титана (основной пик кристаллической структуры типа рутил).

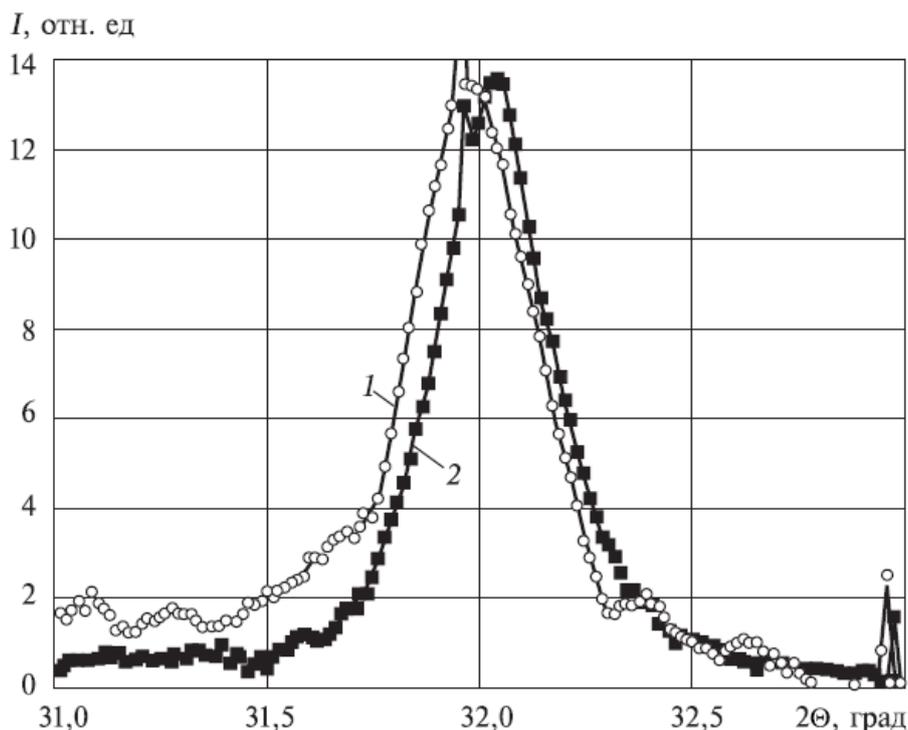


Рис. 69. Пики дифракционного спектра синтезированного диоксида титана для образцов со средним геометрическим размером 146 нм (1) и 40 нм (2).



Полуширина пика для образца со средним геометрическим размером 146 нм равна 0.18 градуса, а для образца со средним размером 40 нм – 0.145 градуса. Возьмем в качестве контрольного образца первый образец ($d_{ср} = 146$ нм). Рентгенофазовый анализ выполнялся на установке ДРОН с кобальтовым источником излучения ($\lambda = 1.79021$ Å). Тогда получим, что размер области когерентного рассеяния равен 10 нм. Величина области когерентного рассеяния меньше среднего геометрического размера частиц синтезированного диоксида титана. Это может быть связано с тем, что частицы состоят из отдельных кристаллических блоков со средним размером около 10 нм.

Для определения химического состава синтезированного порошка был выполнен рентгенолюминесцентный анализ на энерго-дисперсионном рентгено-флуоресцентном спектрометре «Oxford ED2000». Результаты анализа приведены в табл. 12. Данная установка позволяет регистрировать элементы с порядковым номером в Периодической таблице более 10, поэтому содержание кислорода не определялось. С учетом содержания кислорода в синтезированном порошке диоксида титана расчетная концентрация примесей не превышает 0.6%.

Таблица 12. Химический состав нанопорошка диоксида титана

Элемент	Содержание, мас.%	Элемент	Содержание, мас.%
Ti	99.09±0.08	Fe	0.48±0.04
Si	0.24±0.04	Cu	0.03±0.01
Cr	0.10±0.01	Zn	0.03±0.01

Морфология частиц нанодисперсного диоксида титана

Выполненные исследования показали, что форма и структура наноразмерных частиц синтезированного диоксида титана также зависела от условий синтеза. При низкой концентрации тетрахлорида титана в исходной реагентной смеси частицы TiO_2 имели шестигранное ядро с характерной столбчатой оболочкой (см. Рис. 70а).

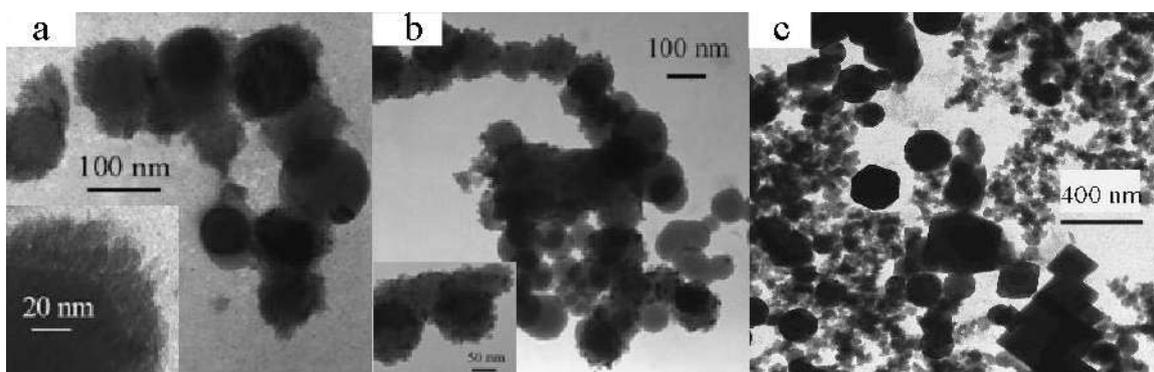


Рис. 70. Фотография частиц синтезированного диоксида титана при разной концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси, ммоль: а) 5, б) 10, с) 15. Размер фотографий 250·250 нм (а), 1000·1000 нм (б) и 2000·2000 нм (с).



При увеличении концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси наиболее характерная форма частиц TiO_2 – круглая, их поверхность покрыта более мелкими частицами (см. Рис. 70b). Дальнейшее увеличение содержания TiCl_4 в исходной смеси ведет к образованию частиц с шестигранной и кубической огранкой и чистой поверхностью (см. Рис. 70c).

ИК-спектрометрия нанодисперсного TiO_2

Синтезированные нанодисперсные частицы были исследованы на ИК-спектрометре Nicolet 5700 в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} . На Рис. 71 приведен спектр нанодисперсного диоксида титана (кривая 1) в области колебательного возбуждения связей Ti-O-Ti .

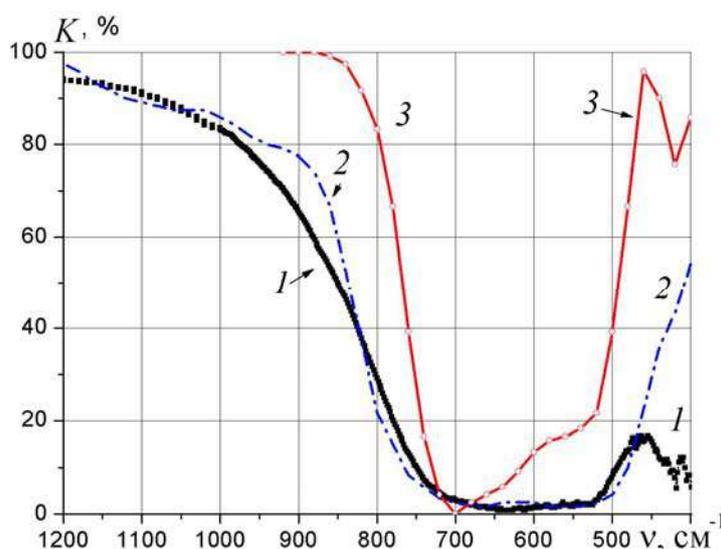


Рис. 71. ИК-спектр отражения синтезированного нанодисперсного диоксида титана (1) и эталонные спектры отражения TiO_2 с кристаллической структурой анатаз (2) и рутил (3).

Для сравнения на рисунке приведены также эталонные спектры поглощения диоксида титана [81]. Для нанодисперсного диоксида титана наблюдается наложение пиков, соответствующих колебаниям связи Ti-O-Ti в группе TiO_4 (650 cm^{-1}) и TiO_6 (500 cm^{-1}).

Выполненный рентгенофазовый анализ синтезированного диоксида титана показал, что в наших условиях синтезируются частицы с кристаллической структурой рутил и анатаз. Из Рис. 71 видно, что спектр поглощения TiO_2 хорошо описывается комбинацией ИК-спектров поглощения эталонных образцов кристаллического диоксида титана.

3.3. Неравновесный плазмохимический синтез композиционных нанодисперсных оксидов

Наряду с нанодисперсными диоксидом титана и диоксидом кремния большой интерес представляет композиционный материал, содержащий диоксид титана и диоксид кремния. Многие полезные качества TiO_2 , такие как каталитическая активность, высокая



отражательная способность и др. могут значительно усилиться при изменении структуры диоксида титана в присутствии аморфного диоксида кремния. Кроме того, использование дешевого носителя для диоксида титана позволяет значительно снизить стоимость синтезируемого материала при сохранении его полезных качеств. Композиционный материал $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ представляет интерес и с точки зрения металлографических исследований изменения структуры кристаллического диоксида титана при встраивании в матрицу аморфного диоксида кремния.

Во всех работах, посвященных исследованию свойств композиционного материала $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, использовался золь-гель метод синтеза. Образующийся аморфный материал в дальнейшем подвергался термической обработке при температуре выше 800 К для удаления гидроксильных групп и остатков материала прекурсора.

В работе [82] аморфный $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x = 0.08, 0.18$ и 0.41) был исследован с помощью рентгенофазового анализа, дифракции нейтронов, инфракрасной спектроскопии, термогравиметрии и других методов анализа. В качестве исходных прекурсоров использовался тетраэтилортосиликат (tetraethyl orthosilicate TEOS) и тетрабутоксититан (titanium tetraisopropoxide) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$. Получено, что при малой концентрации ($x = 0.08$) титан встраивается в решетку диоксида кремния с образованием связи Ti-O-Si. Такая концентрация титана не превышает предел его растворимости в диоксиде кремния. При большой концентрации ($x = 0.41$) фазы диоксида титана и диоксида кремния разделяются уже в исходном геле, общая структура материала формируется аморфной. При прогреве композиционного материала $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x = 0.41$) до температуры выше 800 К диоксид титана образует кристаллическую решетку со структурой анатаз. Авторы отмечают, что присутствие аморфного диоксида кремния затрудняет перестройку кристаллической решетки диоксида титана типа анатаз в решетку типа рутил. При нагревании композиционного материала ($x = 0.41$) до 1100 К не обнаружено формирования решетки типа рутил. Композиционный материал со средним содержанием титана $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x = 0.18$) первоначально содержал связи Ti-O-Ti. При прогреве геля до температуры 800 К все атомы титана образовывали структуру Ti-O-Si. При дальнейшем прогреве (1050 К и выше) наблюдалось разрушение этой структуры с образованием отдельных фаз диоксида кремния и диоксида титана (анатаз).

В работе [83] представлены результаты исследования композиционного материала $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x = 0.1, 0.3$ и 0.5), полученного золь-гель синтезом из тетраэтилортосиликата (tetraethyl orthosilicate TEOS) и тетрабутоксититана (titanium tetraisopropoxide) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$. Исходный гель представлял композит из TiO_2 и SiO_2 с заметным количеством структур Si-O-Ti. С ростом температуры отмечено увеличение количества связей Si-O-Ti, которые при более высоких температурах разрушались. Структура композиционного материала после термической обработки представляла собой матрицу из чистого диоксида кремния с частицами кристаллического диоксида титана со структурой анатаз или рутил в зависимости от температуры обработки.

Одновременно в работе [83] были выполнены исследования изменения структуры диоксида титана, синтезированного этим же методом из тетрабутоксититана. Исходно



аморфный гель TiO_2 при нагревании до температуры 700 К приобретал кристаллическую структуру с решеткой типа анатаз. При нагревании выше 1100 К происходила перестройка кристаллической решетки в рутильную форму. Композиционный материал из аморфной структуры преобразовывался в кристаллическую (анатаз) при температуре выше 900 К и сохранял анатазную решетку при нагревании до температуры 1300 К.

Исследованию формирования нанодисперсного композиционного материала из смеси геля диоксида титана (анатаз) и геля диоксида кремния при разном соотношении компонент посвящена работа [84]. Смесь гелей высушивалась на воздухе при температуре 400 К и затем отжигалась при 1100 К в течение 1 часа. Структура чистого TiO_2 при высокотемпературном отжиге частично перестраивалась в решетку типа рутил. Добавление диоксида кремния подавляло перестройку кристаллической решетки диоксида титана при пиролизе. Авторы отмечают, что отжиг в течение 1 часа при температуре 1100К не формирует твердый раствор Ti-O-Si и исходные оксиды существуют в композиционном материале в виде отдельных фаз. На Рис. 72 показаны дифрактограммы синтезированных композиционных порошков.

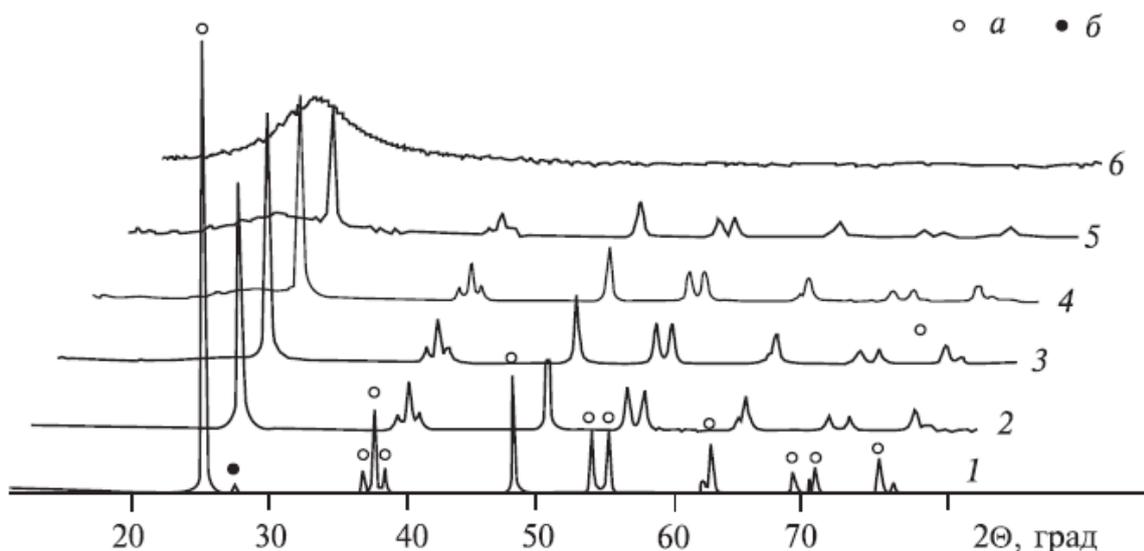


Рис. 72. Дифракционный спектр композиционного порошка после отжига при 1100 К в течение 1 часа при разном содержании SiO_2 , моль%: 1 - 0, 2 - 10, 3 - 30, 4 - 50, 5 - 75, 6 - 100.

В работе [85] выполнены исследования физических характеристик аэрогеля диоксида кремния с добавлением 5% диоксида титана. Композиционный материал синтезировался из геля нанодисперсного SiO_2 в этаноле с добавлением нанодисперсного TiO_2 (анатаз). Эмульсия высушивалась на воздухе и подвергалась температурной обработке. В исходном композиционном материале и после отжига до температуры 1300К с помощью ИК-спектрометрии не обнаружено формирования связи Ti-O-Si , исходные оксиды не образовывали твердого раствора. На Рис. 73 показаны ИК-спектры композиционного материала, полученного после отжига при различных температурах. С помощью ПЭМ обнаружено, что частицы TiO_2 вкраплены в структуру 5-нм частиц диоксида кремния. На Рис.



74 приведена ПЭМ-фотография композиционного порошка. Так же, как и в предыдущих работах, показано, что присутствие диоксида кремния препятствует перестройке исходной структуры диоксида титана из анатазной в рутильную даже при температуре 1300 К.

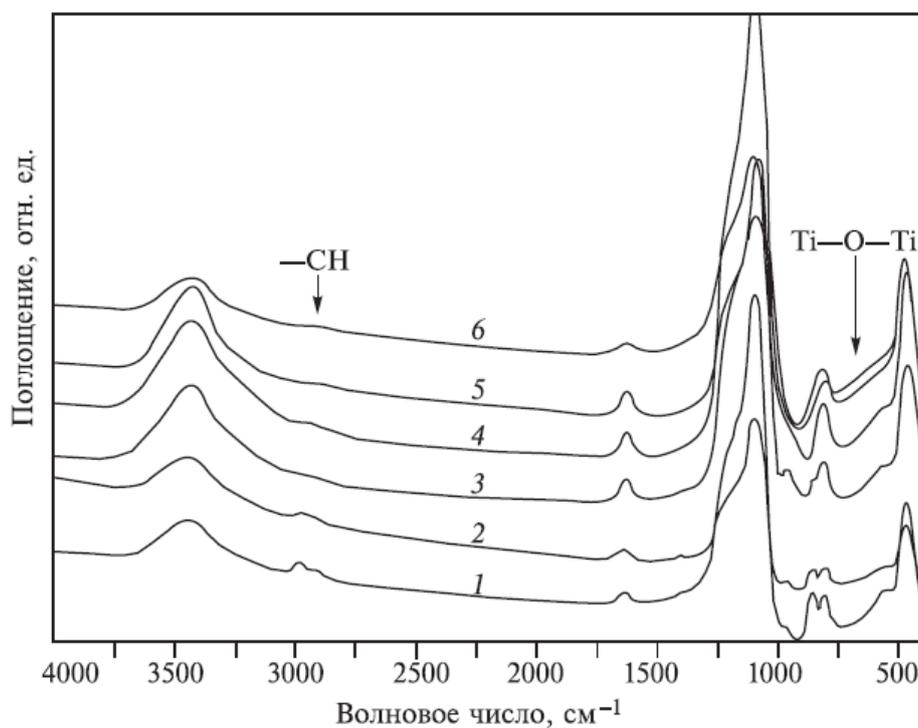


Рис. 73. ИК-спектры композиционного материала, полученного после отжига при температуре, К: 1- 350, 2- 500, 3- 650, 4- 800, 5- 1100, 6- 1300.

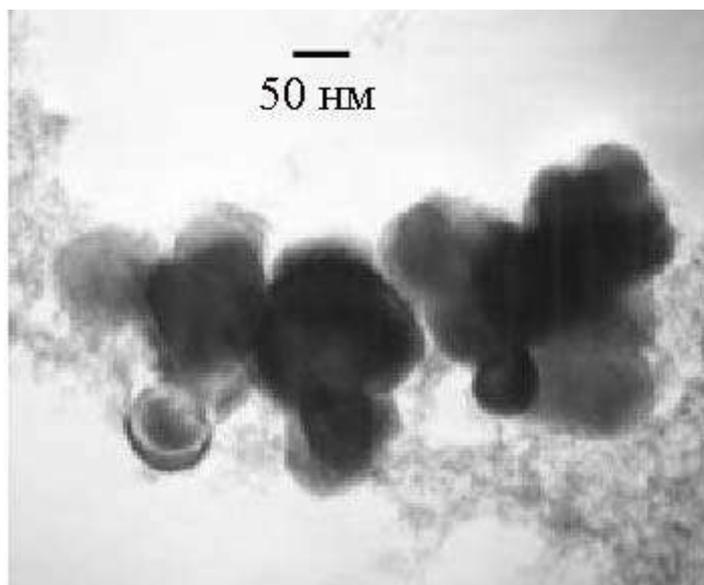


Рис. 74. Фотография композиционного нанодисперсного оксида $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$



Результаты исследования композиционного материала $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, полученного при термическом разложении металлоорганического прекурсора, содержащего в одной молекуле атомы кремния и титана, описаны в работе [86]. Для исследований использовались 3 соединения, отличающихся разным количеством атомов титана в молекуле титаносилоксанов $[\text{Si}(\text{OBut})_2\text{OTi}(\text{acac})_2\text{O}]_2$, $[(\text{ButO})_3\text{SiO}]_2\text{Ti}(\text{OPri})_2$ и $[(\text{ButO})_3\text{SiO}]_3\text{Ti}(\text{OPri})$. Композиционный материал формировался в виде наноструктурированной пленки с размером зерна от 4 до 200 нм (в зависимости от температуры пиролиза). На Рис. 75 приведена схема разложения исходного прекурсора.

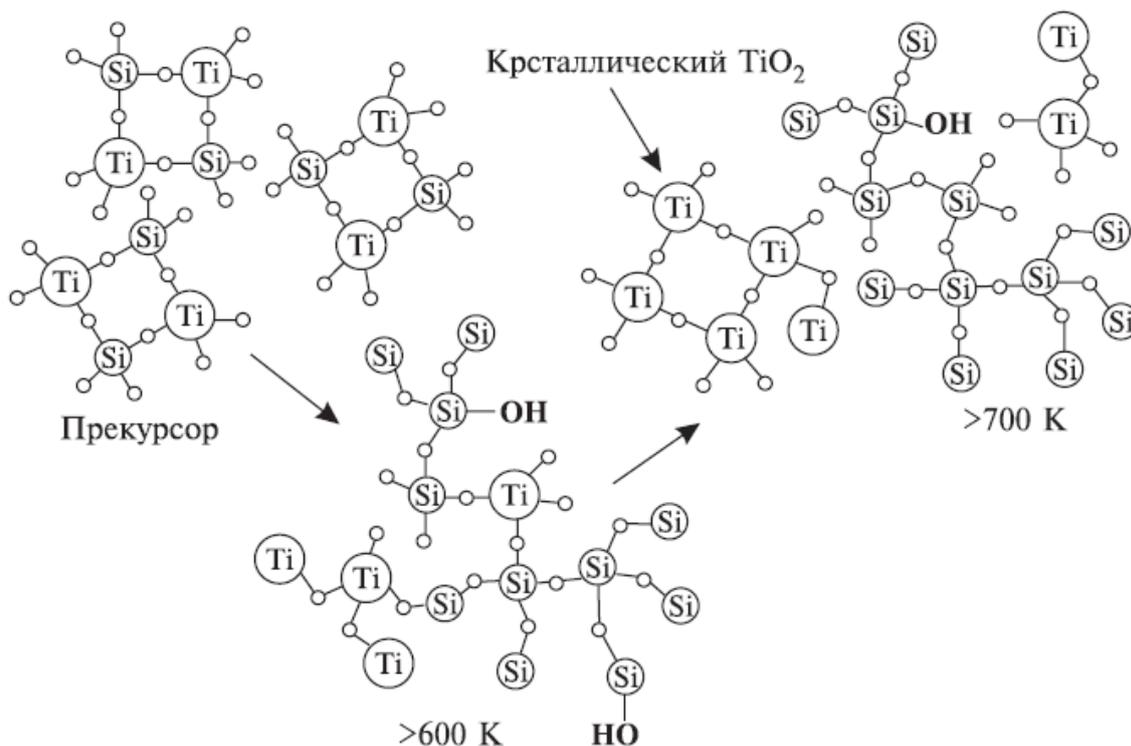


Рис. 75. Схема термического разложения молекулы прекурсора.

Исследования адсорбционных ИК-спектров показали, что с ростом температуры интенсивность пика, соответствующего связи Si-O-Ti снижается. В то же время с ростом температуры увеличивается интенсивность адсорбционных пиков, соответствующих Si-O-Si и Ti-O-Ti связям. Это отражает формирование отдельных фаз диоксида титана и диоксида кремния при высокотемпературном пиролизе. Авторы отмечают, что адсорбционный пик, соответствующий связи Si-O-H , появляется при разложении прекурсора при температуре 500 K и значительно ослабляется при высокотемпературном пиролизе. При высокой температуре разложения исходного металлоорганического соединения диоксид титана образовывал кристаллическую решетку типа анатаз. Важно отметить, что минимальная температура, необходимая для кристаллизации диоксида титана в исследуемом композиционном материале, составляла $900 - 1100 \text{ K}$ для разных прекурсоров. С увеличением содержания атомов титана в молекуле прекурсора минимальная температура



пиролиза, при которой начинается образование кристаллической структуры TiO_2 , снижается. Кристаллическая фаза диоксида титана типа рутил в незначительных количествах формировалась только при температуре пиролиза 1400 К. На Рис. 76 приведены рентгенограммы композиционного материала после отжига при разных температурах.

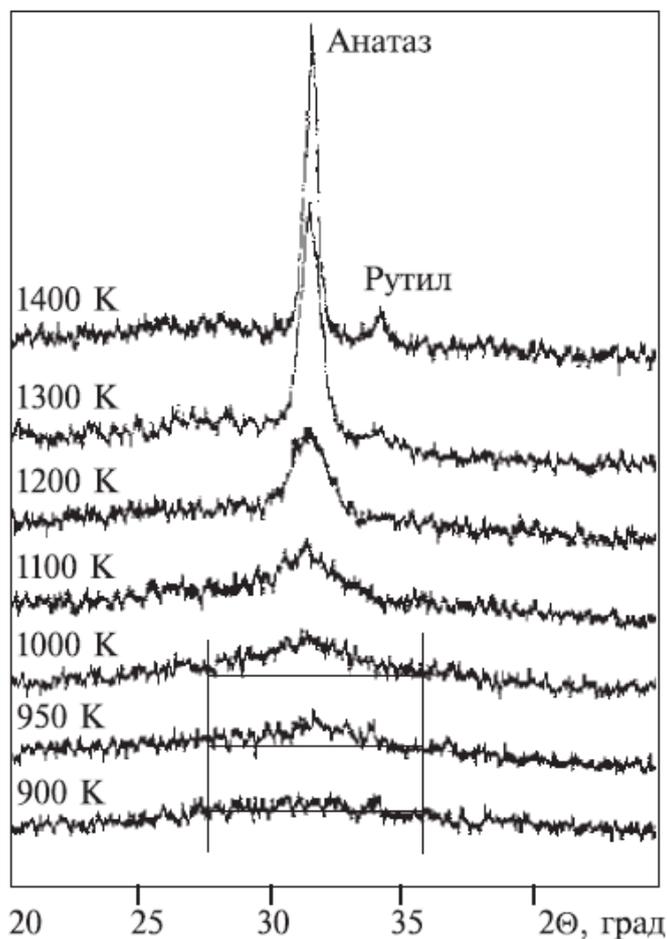


Рис. 76. Дифрактограммы синтезированного композиционного материала после отжига при разной температуре.

3.4. Синтез композиционных оксидов $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ при воздействии импульсного электронного пучка

С целью определения возможности одновременного синтеза нанодисперсных оксидов разных материалов были выполнены эксперименты по возбуждению импульсным электронным пучком газофазной смеси кислорода, водорода, тетрахлорида титана и тетрахлорсилана. Для получения композиционных оксидов использовали технический тетрахлорсилан. Условия синтеза были аналогичны условиям в экспериментах по получению наноразмерного диоксида кремния и диоксида титана. Реактор прогревали до температуры 350 К и перед напуском смеси газов откачивали до давления ~ 1 Па. Полная конверсия тетрахлорида титана происходила за один импульс электронного пучка. После инъекции электронного пучка в смесь в ммоль: $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{SiCl}_4 + \text{TiCl}_4$ (50 : 25 : 17 : 10) в



реакционной камере образовывался нанодисперсный порошок. На Рис. 77 показана фотография порошка, полученная на сканирующем электронном микроскопе.

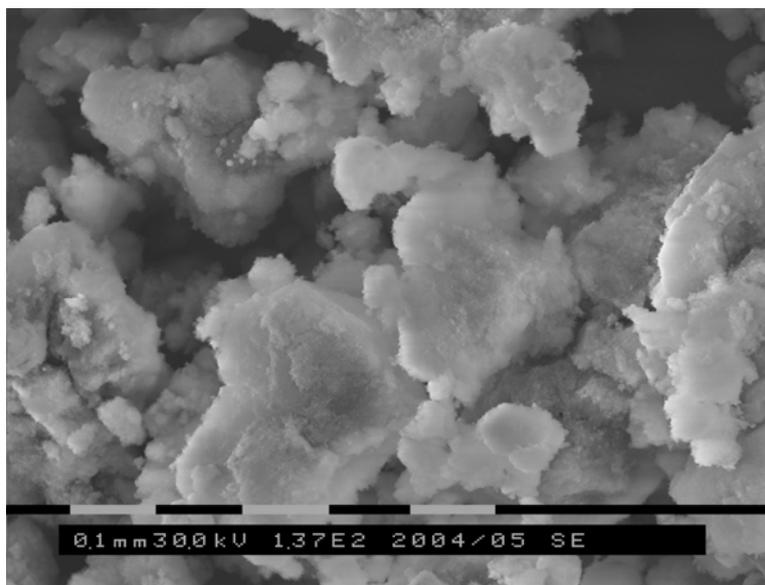


Рис. 77. Фотография синтезированного композиционного оксида.

На Рис. 78 приведена фотография порошка, полученная на ПЭМ, и гистограмма распределения частиц по размеру. Следует отметить снижение среднечислового размера частиц композиционного порошка по сравнению с чистым наноразмерным диоксидом титана. Это может быть связано с изменением условий коагуляции образующихся частиц при введении нового материала.

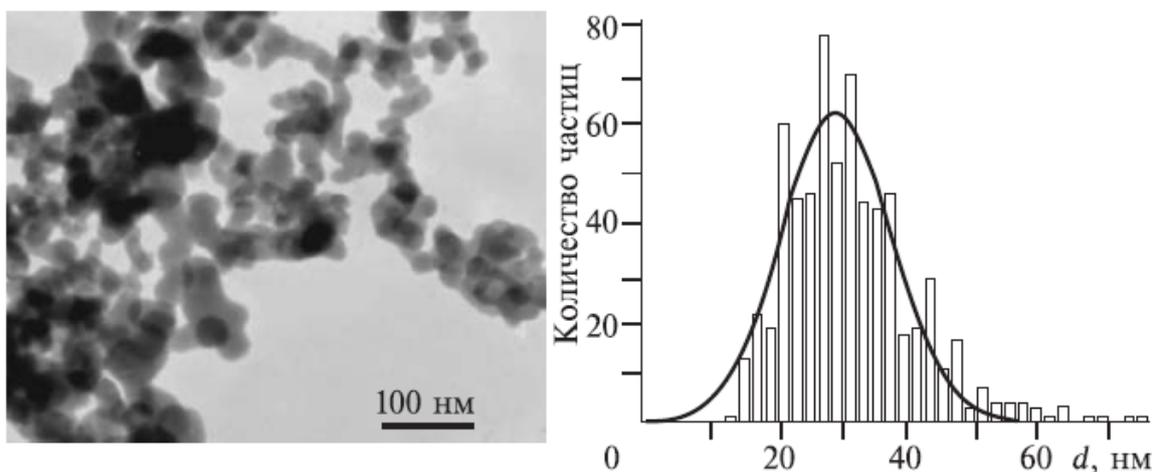


Рис. 78. Фотография и гистограмма распределения размеров порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Среднечисловой размер 29 нм.

Химический состав синтезированного композиционного порошка был определен на рентгено-флуоресцентном спектрометре «Oxford ED2000». Результаты анализа приведены в табл. 13.



Таблица 13. Химический состав композиционного порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
Si	55.90±0.08	Mn	0.049±0.01
Ti	43.58±0.01	Cu	0.040±0.01
Fe	0.225±0.01	Zn	0.040±0.01
Cr	0.100±0.01		

С учетом содержания кислорода в синтезированном композиционном порошке расчетная концентрация примесей не превышает 0.4 %.

Разработанный метод плазмохимического синтеза обеспечивает сохранение химического состава для синтезированных наноразмерных частиц разного размера. Площади пиков EDX-спектра больших (более 100 нм), малых (20-40 нм) частиц и суммарный спектр приведены в табл. 14.

Таблица 14. Относительное содержание кислорода, кремния и титана в композиционном порошке $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ по данным EDX-спектров

Элемент	Суммарный спектр, %	Большие частицы, %	Малые частицы, %
O	43.0	41.4	44.7
Si	37.5	39.1	43.0
Ti	19.4	19.5	12.2

Рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопия композиционного оксида $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

Рентгенофазовый анализ синтезированного композиционного наноразмерного порошка показал, что как и чистый диоксид титана, композиционный $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ имеет кристаллическую структуру. Она хорошо описывается композицией двух типов решеток, характерных для чистого диоксида титана (рутил и анатаз). На Рис. 79 для сравнения приведены рентгенограммы диоксида кремния, диоксида титана и композиционного диоксида $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Все порошки получены при воздействии импульсного электронного пучка на смесь соответствующего галогенида со стехиометрической смесью кислорода и водорода. Для композиционного порошка характерно наличие максимумов в области малых углов ($2\theta = 20-45^\circ$) и в области от 75 до 90 градусов, которые обусловлены наличием аморфной фазы диоксида кремния.



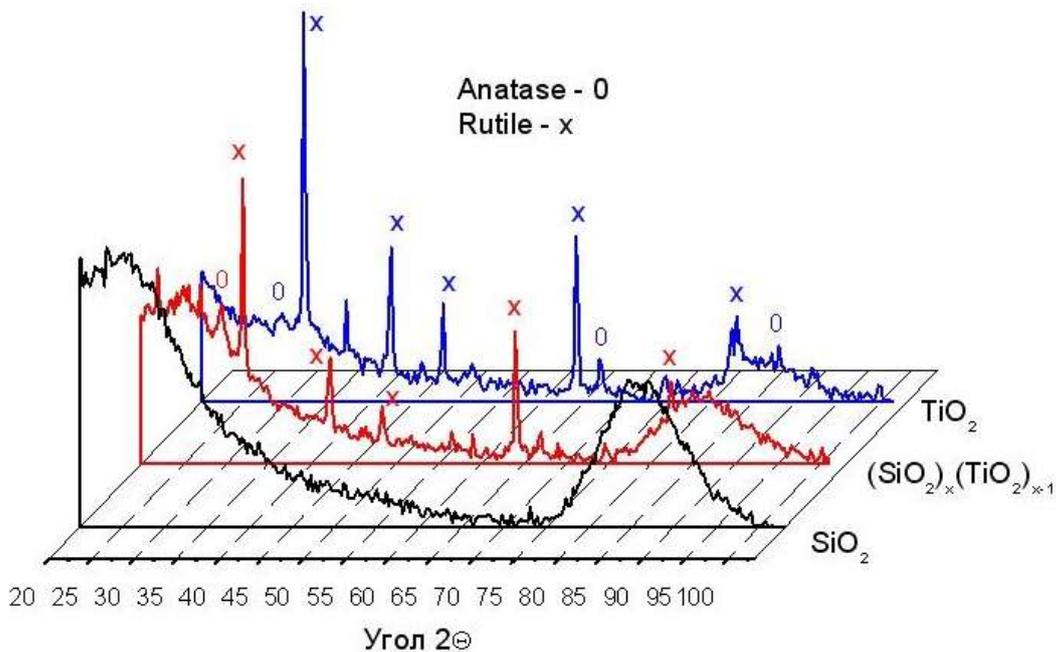


Рис. 79. Рентгенограммы образцов из TiO_2 , SiO_2 и $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$.

Синтезированные композиционные нанодисперсные оксиды могут составлять смесь частиц чистого диоксида кремния и диоксида титана. Для определения структуры частиц и распределения компонент композиционных частиц был проведен анализ синтезированного порошка на электронном микроскопе высокого разрешения. Кроме ПЭМ-изображений анализировались темнопольные изображения частиц. В этом случае микроскоп настраивался на рефлекс микродифрактограммы исследуемой частицы. Области когерентного рассеяния частицы соответствовало более яркое изображение. Все исследованные частицы композиционного оксида давали рефлексы на микродифрактограмме. Малые частицы в темнопольном изображении светились полностью (см. Рис. 80).

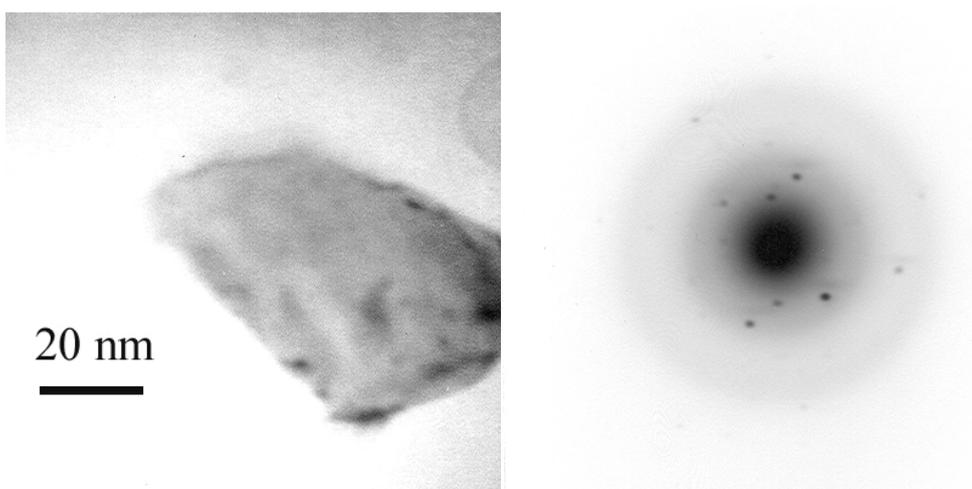


Рис. 80. Темнопольная ПЭМ-фотография малой частицы композиционного порошка и ее микродифрактограмма.



Более крупные частицы имели в своей структуре отдельные области когерентного рассеяния (см. Рис. 81). Выполненные исследования синтезированного композиционного оксида с помощью электронного микроскопа высокого разрешения показали, что в наших условиях образуются не отдельные частицы чистого SiO_2 и TiO_2 , а их смесь в одной частице.

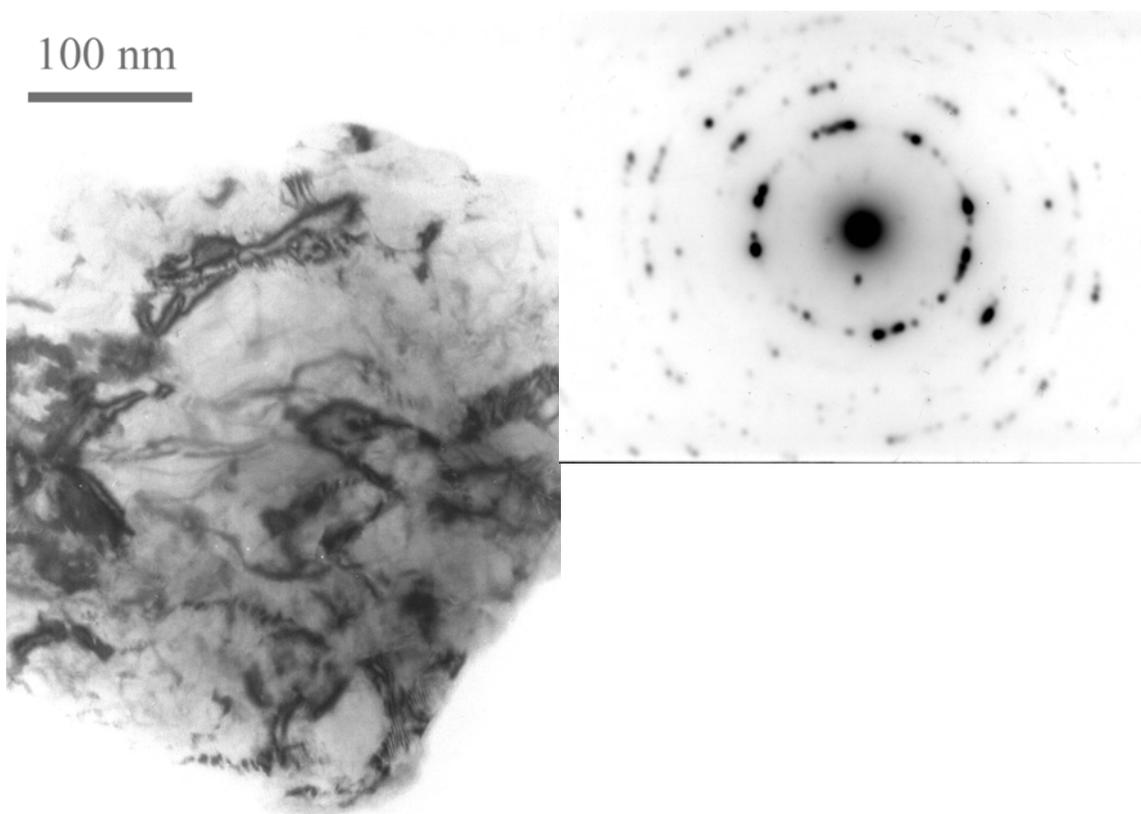


Рис. 81. Темнопольная ПЭМ-фотография частицы композиционного порошка и ее микродифрактограмма.

Синтезированные нанодисперсные частицы были исследованы на ИК-спектрометре Nicolet 5700 в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} . Исследуемый порошок предварительно смешивался с KBr и прессовался в таблетку. Спектр отражения чистого KBr вычитался из спектра отражения смеси. На Рис. 82 для сравнения показаны ИК-спектры поглощения композиционного порошка и чистых оксидов кремния и титана.

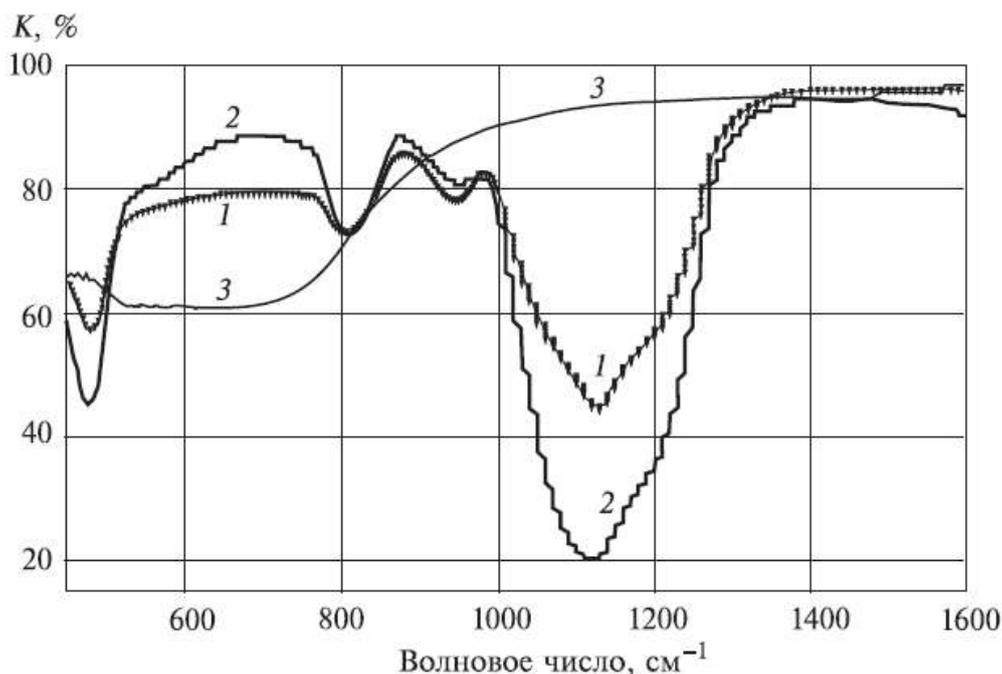


Рис. 82. ИК-спектры поглощения образцов из $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ (1), SiO_2 (2) и TiO_2 (3).

Разработанный метод синтеза нанодисперсного диоксида титана и композиционно-го нанодисперсного порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ обладает высокой производительностью (1-1.1 кг/ч в расчете на конечный продукт), низкими энергозатратами по пучку (0.1-0.15 (кВт·ч)/кг). Исходная насыпная плотность нанодисперсного порошка составляла (6-10) г/л.

3.5. Плазмохимические методы получения углеродных наноструктур

Конец XX века ознаменовался открытием новых форм углерода, представляющих собой замкнутые структуры, поверхность которых выполнена шестиугольниками и пятиугольниками с атомами углерода в вершинах. Наиболее интересными разновидностями этих новых углеродных структур являются **фуллерены** и нанотрубки. Структура наиболее распространенных фуллеренов представлена на Рис. 83. Как видно, поверхность фуллеренов представляет собой замкнутую сферу или сфероид, выполненный правильными шестиугольниками и пятиугольниками, в вершинах которых находятся атомы углерода. При этом число пятиугольников всегда равно 12, а число шестиугольников зависит от размера молекулы фуллерена. Открытие фуллеренов отмечено Нобелевской Премией по химии за 1996 год.



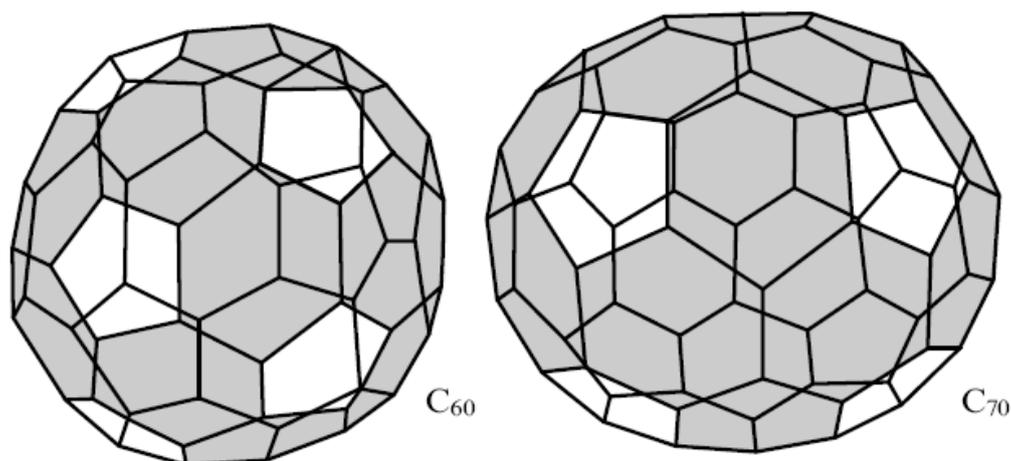


Рис. 83. Структуры фуллеренов C_{60} и C_{70} , составленные из пятиугольных и шестиугольных колец углерода.

Другой класс новых структур углерода известен под названием **углеродные нанотрубки** (УНТ). Это протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых слоев и заканчивающиеся обычно полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена (Рис. 84).

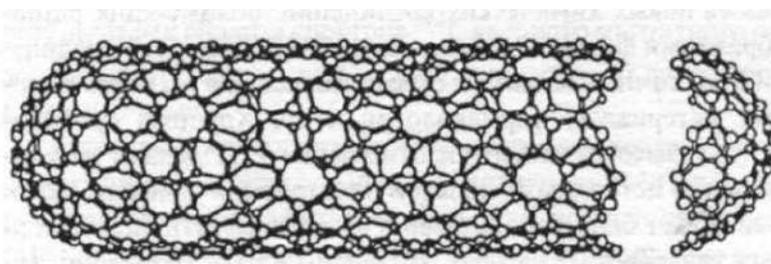


Рис. 84. Структура однослойной нанотрубки.

Впервые нанотрубки были обнаружены в саже, которая образуется в условиях дугового разряда с графитовыми электродами в атмосфере буферного газа (обычно гелия). Разряд такого типа эффективно используется, в частности, для получения фуллеренов в макроскопических количествах.

Исследования показали, что класс углеродных нанотрубок по разнообразию структур и физико-химических характеристик значительно превосходит класс фуллеренов. Поэтому более правильным было бы рассматривать молекулу фуллерена как предельный случай углеродной нанотрубки. Однако в отличие от фуллеренов, представляющих собой молекулярную форму углерода, УНТ сочетают в себе свойства молекул и твердого тела и могут рассматриваться как промежуточное состояние вещества (между молекулярным и конденсированным). Эта особенность привлекает к себе постоянно растущий



интерес исследователей, направленный на изучение фундаментальных особенностей поведения столь экзотического объекта в различных условиях.

В последние годы наблюдается подлинный бум исследований, направленных на получение, установление физико-химических характеристик и определение путей наиболее эффективного практического использования УНТ. В результате этих исследований быстро меняются представления о механизмах синтеза УНТ в различных экспериментальных условиях, об их структурных особенностях и физико-химическом поведении, а также о возможностях применений.

Интерес к получению и исследованию поверхностных структур углерода связан с двумя важными обстоятельствами. Во-первых, это фундаментальный интерес, который вызван новыми структурными особенностями и физико-химическими характеристиками этих объектов. Наличие внутри фуллерена и нанотрубки замкнутой полости, размер которой сопоставим с характерными размерами атома или небольшой молекулы, позволяет создавать эндодральные структуры, в которых одна или несколько атомных частиц заключены внутри графитовой оболочки. Изучение поведения таких инкапсулированных частиц стало возможным только в результате открытия фуллеренов и углеродных нанотрубок. Исследование таких свойств УНТ, как электронная структура, электропроводность, химическая активность, механические и сорбционные характеристики и т.п. представляет фундаментальный интерес и обогащает наше знание о природе.

Во-вторых, необычные физико-химические свойства фуллеренов и УНТ составляют основу для множества направлений прикладного использования этих объектов. Так, молекула фуллерена, содержащая множество двойных углеродных связей, является основой для получения целого класса новых химических соединений, обладающих разнообразными физико-химическими свойствами. Эти соединения, без сомнения, найдут свое применение в технологии новых материалов, фармакологии и др. В зависимости от геометрии, индивидуальная УНТ может обладать свойствами либо металлического проводника, либо полупроводника с различными значениями ширины запрещенной зоны и концентрации носителей. Это позволяет рассматривать УНТ как самый миниатюрный электронный прибор, который может составить основу для будущих вычислительных устройств с рекордно высокой информационной емкостью. Разработка интегральных схем, включающих в себя элементы на основе УНТ, может привести к революционным изменениям в области миниатюризации современных компьютеров.

Еще одно важное фундаментальное свойство УНТ связано с ее высоким аспектным отношением, благодаря которому напряженность электрического поля в окрестности головки нанотрубки в сотни раз превышает соответствующее среднее по объему значение напряженности электрического поля, создаваемого внешним источником. Это, в свою очередь, приводит к аномально высокому значению тока эмиссии при сравнительно низком напряжении, приложенном к УНТ, что ставит эмиттеры с катодами, содержащими УНТ, вне конкуренции среди приборов, действие которых основано на полевой автоэлектронной эмиссии. К приборам этого типа относятся в первую очередь плоские кинескопы и катодно-лучевые осветительные лампы. Таким образом, разработка эмиттеров на ос-



нове УНТ ведет к созданию нового широкого класса электронным приборам, отличающихся аномально малыми поперечными размерами и низким напряжением питания.

Другое замечательное свойство УНТ связано с возможностью их заполнения газообразными либо жидкими веществами. Поскольку УНТ является поверхностной структурой, вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Это определяет аномально высокую удельную поверхность нанотрубок, что, в свою очередь, задает особенности их электрохимических и сорбционных характеристик. Расстояние между графитовыми слоями в многослойной углеродной нанотрубке близко к соответствующему значению для кристаллического графита (3.4 нм). Это расстояние достаточно велико для того, чтобы внутри УНТ могло разместиться некоторое количество вещества. Тем самым УНТ могут рассматриваться как уникальная емкость для хранения веществ, находящихся в газообразном, жидком либо твердом состоянии. В случае если речь идет о веществе, способном сорбироваться на внутренней поверхности графитового слоя, составляющего нанотрубку, плотность сорбированного вещества может приближаться к соответствующему значению для плотности конденсированного состояния.

Вещество проникает внутрь нанотрубки под действием внешнего давления либо в результате капиллярного эффекта и удерживается внутри нее благодаря сорбционным силам. При этом графитовая оболочка обеспечивает достаточно хорошую защиту содержащегося в ней материала от внешнего химического либо механического воздействия. Это позволяет рассматривать УНТ как потенциальное средство хранения материалов в течение длительного времени. В частности, ведутся интенсивные исследования, направленные на разработку устройств для хранения газообразного водорода на основе УНТ. В случае успеха этих исследований можно ожидать создания нового типа автомобильных двигателей, использующих в качестве топлива водород и отличающихся высокой степенью экологической безопасности.

Реализация высоких потенциальных возможностей прикладного использования углеродных наноструктур зависит от развития методов получения таких структур в макроскопических количествах. Как показали исследования, существует широкое многообразие условий, в которых наблюдается эффективное образование УНТ. Так, наряду с дуговым разрядом, для получения нанотрубок используются процессы термического распыления поверхности графита в атмосфере инертного газа под действием лазерного и даже сфокусированного солнечного облучения. Еще один эффективный подход к синтезу УНТ основан на химических процессах, происходящих при высокотемпературном взаимодействии углеводородов с металлическими катализаторами. К этому классу относятся процессы термокаталитического распада углеводородов, химического осаждения паров из плазмы, содержащей углеводороды и т.п. Среди других подходов к получению УНТ можно упомянуть, в частности, электролитический метод, основанный на пропускании электрического тока через графитовые электроды, помещенные в жидкий электролит; метод, основанный на химическом превращении твердого полимера в материал, содержащий УНТ; твердотельный пиролиз тугоплавких соединений углерода; прямое катали-



тическое превращение композитных порошков. Недавно обнаружено, что УНТ эффективно образуются в пламенах в результате сгорания углеводородов.

В настоящее время стоимость получения таких структур с использованием существующих методов синтеза весьма велика, что, несомненно, ограничивает разработку соответствующих приложений. В связи с этим развитие методов получения углеродных наноструктур в макроскопических количествах составляет ключевую проблему на пути прикладного использования этих новых материалов.

3.6. Неравновесные механизмы синтеза углеродных наноструктур

Поверхностные углеродные наноструктуры (фуллерены и нанотрубки), как и алмаз, представляют собой метастабильное состояние конденсированного углерода. Поэтому они могут быть получены только в условиях отклонения от термодинамического равновесия. Такие условия реализуются, в частности, в неравновесной низкотемпературной плазме, образующейся при зажигании дугового разряда с графитовыми электродами, а также при лазерной абляции графита. Указанные подходы, наряду с подходом, основанным на химическом осаждении паров в плазме, лежат в основе наиболее распространенных методов синтеза углеродных наноструктур.

Исходным материалом для плазмохимического синтеза углеродных наноструктур является обычно кристаллический графит. Данная модификация углерода соответствует состоянию термодинамического равновесия, поэтому получение термодинамически неравновесных (метастабильных) модификаций углерода из графита возможно лишь в условиях существенного отклонения от термодинамического равновесия. Такие условия легко создаются при воздействии на кристаллический графит интенсивного источника энергии, результатом которого является распыление и атомизация конденсированного углерода. Последующий разлет паров углерода в атмосфере буферного газа сопровождается их охлаждением, что приводит к формированию химически неравновесного состояния паров углерода, в котором содержание свободных атомов углерода на много порядков превышает равновесное значение, определяемое величиной газовой температуры. Дальнейшая конденсация паров углерода в атмосфере буферного газа в рассматриваемых неравновесных условиях может приводить не только к формированию термодинамически равновесной графитовой структуры, но также к образованию множества неравновесных структур, таких как фуллерены и нанотрубки. Таким образом, существенными параметрами плазмы, определяющими эффективность синтеза той или иной модификации углерода, являются градиент газовой температуры в области, прилегающей к поверхности графита, давление и сорт буферного газа в камере, а также скорость подачи атомарного углерода в область пониженной температуры. Условиями, благоприятствующими синтезу неравновесных углеродных наноструктур, являются высокий градиент температуры и высокая скорость подачи газа из горячей области в область умеренного нагрева (закалка).



Впервые молекулы фуллеренов C_{60} и C_{70} были получены Крото, Смолли, Керлом и др. в 1985 г. на установке для получения и исследования кластеров углерода, образующихся при лазерном облучении поверхности кристаллического графита [87, 88]. В качестве источника излучения использовалось лазерное излучение (длина волны 532 нм) с длительностью импульсов 5 нс и энергией 30-40 мДж. Поток кластеров углерода, образующихся в результате термического испарения графита в атмосфере гелия при давлении несколько атмосфер, направлялся в масс-спектрометр, где измерялось распределение кластеров по массам. Пики при $n = 60$ и 70 указывают на повышенную стабильность кластеров с отмеченным числом атомов (см. Рис. 85).

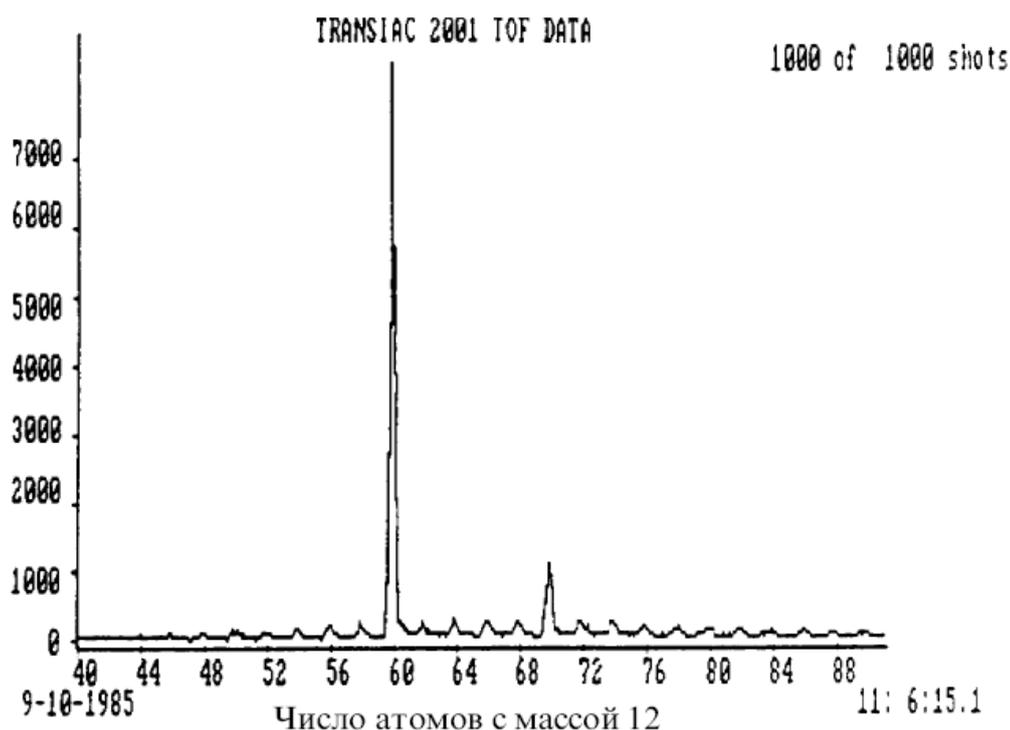


Рис. 85. Масс-спектр кластеров углерода.

Как было установлено в результате последующих исследований, эти кластеры имеют структуру фуллеренов и сохраняют стабильность в широком диапазоне изменения внешних условий ($T < 1500$ К).

Описанный эксперимент, авторы которого удостоены Нобелевской Премии по химии за 1996 год, показал, что в определенных условиях атомы углерода имеют тенденцию к образованию замкнутых поверхностных сферических или сфероидальных структур (фуллеренов), обладающих свойствами больших молекул. Указанная тенденция проявляется в неравновесных условиях с повышенным содержанием свободных атомов углерода в присутствии буферного газа. Наиболее простой и эффективный способ реализации таких условий, разработанный в 1990 г. Кретчмером и Хаффманом с сотр., основан на использовании электрической дуги с графитовыми электродами. Этот способ лежит в



основе наиболее распространенной технологии получения фуллеренов в макроскопических количествах. Типичная схема установки Кретчмера представлена на Рис. 86.

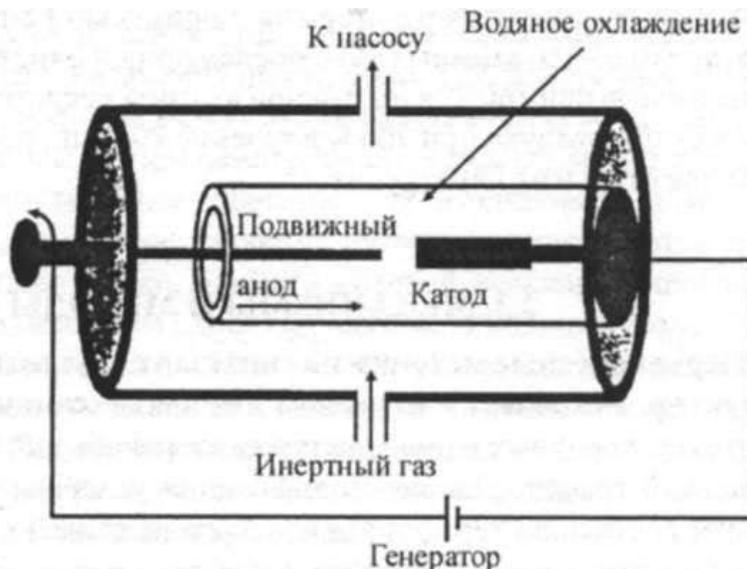


Рис. 86. Схема установки для получения фуллеренов из графита электродуговым методом.

Электрическая дуга переменного тока с частотой 60 Гц и током 100-200 А при напряжении 10-20 В горит между графитовыми электродами, один из которых представляет собой плоский диск, а другой - стержень диаметром 6 мм, прижимаемый к диску с помощью мягкой пружины. Электроды вместе с фиксирующими устройствами помещены в медный охлаждаемый водой кожух, имеющий форму цилиндра диаметром 8 и высотой 15 см. Камера заполняется гелием при давлении ~ 100 Торр. При этом скорость испарения графитового стержня достигает 10 г/час. В результате горения дуги в течение нескольких часов поверхность охлаждаемого водой медного кожуха покрывается графитовой сажей, которая содержит до 15% фуллеренов C_{60} и C_{70} в отношении примерно 10:1. Типичный масс-спектр фуллереносодержащей сажи, полученной в результате электродугового распыления графитовых электродов, показан на Рис. 87. В процессе дальнейшей модификации описанной выше технологии получения фуллереносодержащей сажи оказалось целесообразным использование дуги постоянного тока. Кроме того, широкое распространение получила система автоматической стабилизации тока и напряжения дуги, а также межэлектродного расстояния. В некоторых установках предусмотрена возможность автоматической замены отработанного анода электродов без откачки. Это обеспечивает непрерывную работу установки на протяжении нескольких десятков часов с высокой производительностью на уровне 1 кг фуллереносодержащей сажи.



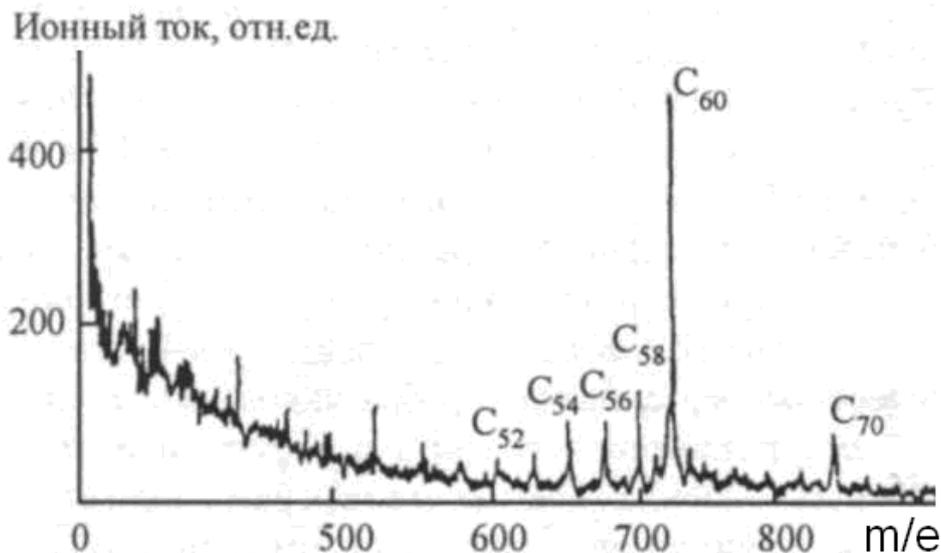


Рис. 87. Масс-спектр кластеров углерода, образуемых в результате электродугового испарения графитовых электродов в атмосфере гелия.

Для обеспечения длительной работы установки без участия оператора авторами работы [89] была разработана система автоматизированной подачи и замены электродов, использование которой способствует повышению производительности процесса получения фуллеренов электродуговым методом и существенному снижению стоимости этого производства. Эта система позволяет проводить процесс получения фуллеренов в общей охлаждаемой водой камере при использовании до 4 параллельно и независимо работающих газоразрядных промежутков. Камера, оснащенная системой откачки и подачи буферного газа, кварцевыми окнами для оптических наблюдения и измерений, а также рубашкой водяного охлаждения, имеет внутренние размеры 70 x 80 x 100 см³. В качестве катодов в газоразрядных устройствах используются графитовые диски диаметром до 15 см и толщиной 1,5 см, закрепленные на общей вращающейся металлической оси, которая ориентирована перпендикулярно оси межэлектродных промежутков. Для облегчения зажигания и поддержания разряда цилиндрическая поверхность катодных дисков имеет шероховатую структуру. Ось, на которой закреплены катодные диски, вращается со скоростью 0,1-1 оборот в минуту, что позволяет избежать эрозии материала катода в результате воздействия потоков быстрых заряженных частиц на его поверхность. В качестве анода используются прямоугольные графитовые стержни с поперечным сечением 0,35 x 0,7 см и длиной до 50 см. Анодные стержни в количестве до 80 штук заправляются в кассету, откуда они поочередно подаются в направлении катодного диска. Длительность горения одного стержня составляет свыше одного часа, поэтому одной заправленной кассеты, содержащей 80 анодных стержней, хватает на бесперебойную работу устройства для получения УНТ в течение 3,5 суток без участия оператора. При этом примерно 2,5 кг графитового материала перерабатывается в сажу, содержащую УНТ. Фуллереносодержащая сажа, образующаяся в результате термического разложения графита



в электрической дуге, осаждается на водоохлаждаемых стенках разрядной камеры. Содержание фуллеренов в саже в оптимальных условиях синтеза составляет 10-15%.

Как уже упоминалось выше, синтез фуллеренов является результатом конденсации углеродного пара в неравновесных условиях, которые формируются при охлаждении пара в результате газодинамического разлета. При этом скорость синтеза определяется локальной температурой газа, давлением пара и буферного газа в той области, где реализуются рассматриваемые неравновесные условия. Отсюда следует, что повышение скорости синтеза фуллеренов в условиях электродуговой плазмы может быть достигнуто в результате увеличения скорости испарения графита. Это, в свою очередь, достигается посредством увеличения скорости конвективного обдува поверхности графитового анода потоком буферного газа.

Указанный подход был реализован авторами работы [90], которые достигли многократного повышения производительности электродугового метода синтеза фуллеренов в результате принудительного продува буферного газа через продольное отверстие в цилиндрическом катоде и межэлектродный промежуток. Схема экспериментальной установки показана на Рис. 88.

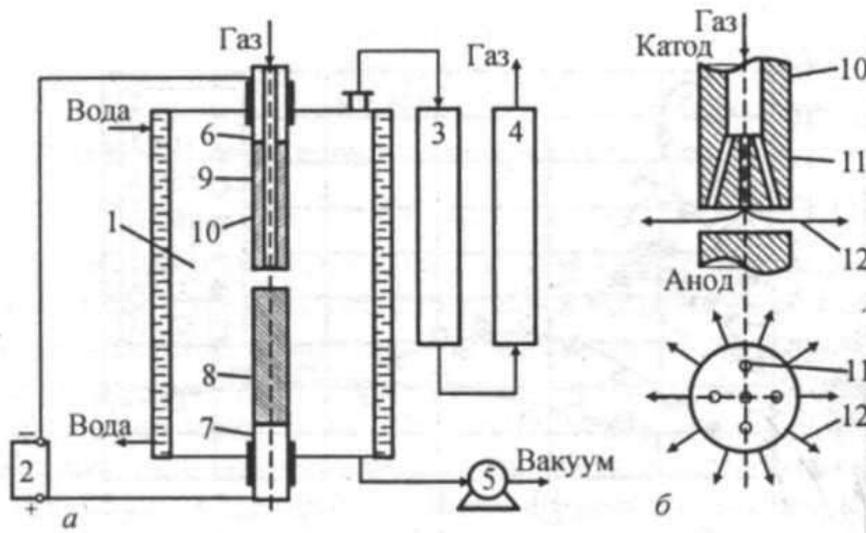


Рис. 88. Схема экспериментальной установки с принудительным продольным продувом буферного газа. а) общая схема; б) схема газового инжектора. 1 - водоохлаждаемая разрядная камера; 2 - источник питания; 3,4-насосы; 5 - вакуум-насос, 6 - основание катода, 7- основание анода; 8 - анод; 9 - катод; 10 - отверстие в катоде; 11 - каналы для выхода газа; 12- газовый поток в межэлектродном промежутке

В качестве буферного газа использовался гелий при давлении 800 Тор. Скорость прокачки газа варьировалась в пределах 1-300 л/мин. Графитовые электроды имели диаметр 6.4, 12.7 и 19.1 мм. Увеличение скорости прокачки буферного газа приводит к существенному повышению оптимальной (по отношению к разрядному току) производительности процесса синтеза фуллеренов и соответствующему росту содержания фуллеренов в саже. Рост разрядного тока сопровождается увеличением производительности



процесса синтеза, однако при этом происходит некоторое снижение оптимального (по отношению к скорости прокатки) содержания фуллеренов в саже.

Фуллерены образуются в углеродном паре в присутствии буферного газа при повышенном (сверхравновесном) содержании атомов углерода. В традиционной технологии такие условия создаются в электрической дуге в результате термического распыления материала графитовых электродов. Недостатки подобного подхода связаны с высокой стоимостью кристаллического графита, а также с необходимостью регулярной замены отработанных электродов, требующей остановки процесса синтеза. Альтернативный подход к проблеме заключается в использовании в качестве исходного материала мелкодисперсного аморфного углерода. В этом случае установка представляет собой плазмотрон, в котором поток буферного газа продувается через межэлектродный промежуток и нагревается электрическим током. Частицы аморфного углерода впрыскиваются в поток горячего газа, что приводит к их испарению и образованию неравновесного углеродного пара. Преимущества такого подхода связаны, во-первых, с относительно низкой стоимостью мелко-дисперсного аморфного углерода по сравнению с кристаллическим графитом (аморфный углерод является исходным материалом для получения графита), во-вторых - с более низкими энергетическими затратами, необходимыми для испарения частиц аморфного углерода по сравнению с графитом, и в-третьих - с возможностью реализации непрерывного процесса получения фуллеренов без необходимости остановки для замены электродов.

Впервые получение фуллеренов из частиц аморфного углерода описано еще в 1992 г. [91]. Схема экспериментальной установки приведена на Рис. 89.

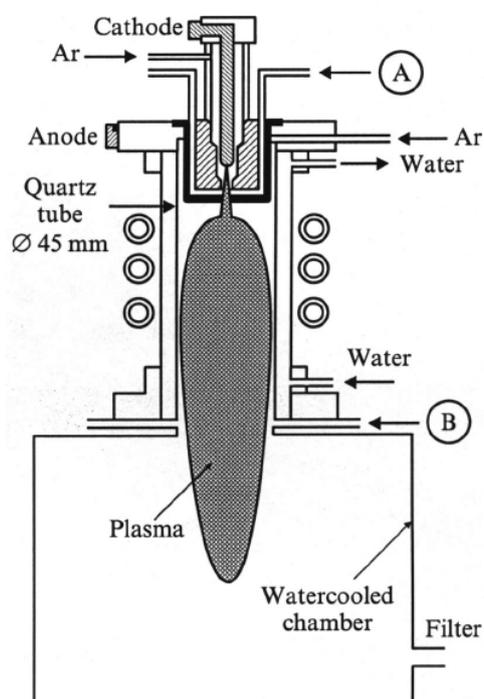


Рис. 89. Схема установки для получения фуллеренов из мелкодисперсного углерода.



Питание плазмотрона осуществляется одновременно от двух источников: источник постоянного тока мощностью 5 кВт и источник ВЧ возбуждения мощностью 20 кВт, работающий на частоте 4 МГц. Частицы аморфного углерода размером менее 10 мкм вводились в количестве 0,05-0,5 г/мин. с потоком аргона при давлении 260-760 Тор. Содержание фуллеренов в саже составило 7%, что близко к соответствующему показателю для электродугового метода.

Данный подход получил свое дальнейшее развитие в работе [92], авторы которой использовали для питания плазмотрона, работающего при атмосферном давлении, трехфазный генератор переменного тока мощностью до 100 кВт. При впрыскивании в плазму частиц аморфного углерода размером менее 1 мкм и использовании He в качестве буферного газа производительность установки достигала нескольких килограмм фуллереносодержащей сажи в час с содержанием фуллеренов на уровне 1%. Хотя такой показатель вряд ли можно считать высоким достижением, однако следует учитывать, что атмосферное давление буферного газа далеко не оптимально для синтеза фуллеренов, и при более низком давлении газа в камере плазмотрона можно было бы ожидать более впечатляющих результатов.

Детальное экспериментальное и теоретическое исследование условий синтеза фуллеренов из частиц аморфного углерода выполнено в работе [93]. Как показывают результаты анализа, наиболее эффективное испарение частиц (до 96%) и, соответственно, наивысшее содержание фуллеренов в саже наблюдалось при инъекции углеродного порошка через отверстие 3, просверленное в катоде. Однако, при таком способе введения порошка наблюдается повышенная эрозия материала катода. Этого удастся избежать, используя для подачи порошка канал 6. Зависимость содержания фуллеренов в саже от скорости подачи порошка, измеренная при таком способе введения порошка, показана на Рис. 90.

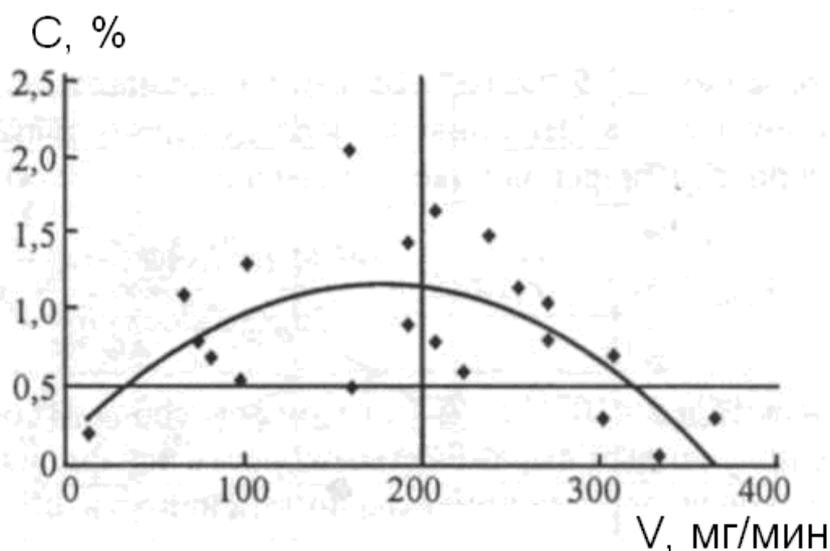


Рис. 90. Зависимость выхода фуллеренов от скорости подачи частиц аморфного углерода.



Как следует из результатов термогравиметрического анализа, в этом случае существенная часть порошка успевает нагреться и испариться в центральной, наиболее горячей области плазмы. Увеличение скорости подачи порошка выше значения 200 мг/мин приводит к нарушению стабильного режима работы разряда. Кроме того, это сопровождается резким возрастанием эффекта эрозии металлического анода.

Процесс синтеза фуллеренов в плазмотроне состоит из двух последовательных стадий - испарения частиц и конденсации (заковки) атомов углерода в молекулы фуллеренов. При использовании рассматриваемой конструкции плазмотрона эффективность первой стадии может быть увеличена в результате увеличения межэлектродного расстояния (переход к конструкции «длинного плазмотрона»). Это означает снижение разрядного тока при сохранении на том же уровне полной подводимой мощности. Вторая стадия синтеза, включающая в себя охлаждение атомов, их конденсацию и заковку продуктов конденсации, в рассматриваемой конфигурации плазмотрона является весьма медленной и, скорее всего, малоэффективной. По-видимому, это является главным ограничением роста выхода фуллеренов. Для успешного преодоления этого фактора необходимо использовать специальные технические приемы, способствующие более быстрому охлаждению углеродного пара. Например, поток горячего буферного газа, содержащего полностью диссоциированный углерод, может быть смешан с потоком холодного инертного газа, что должно привести к ускорению процесса охлаждения и конденсации углеродного пара.

При оценке необходимой скорости подачи графитового порошка в горячую плазменную область следует учитывать, что для полного испарения частиц углерода в плазме необходимо определенное время, значение которого определяет верхнюю границу скорости подачи порошка. Эта оценка может быть выполнена на основании простой модели испарения частицы углерода в плазме. Испарение частицы в газе возможно при условии, если температура газа превышает определенное значение T_1 , характерное для данного материала. При этом в стационарных условиях скорость испарения определяется величиной потока тепла на поверхность частицы.

3.7. Выделение фуллеренов из фуллереносодержащей сажи

Выделение фуллеренов основано на том обстоятельстве, что фуллерены, в отличие от других компонентов сажи, неплохо растворяются в органических и некоторых других растворителях (толуол, бензол, ксилол, дихлорбензол, CS_2 и др.). Типичное значение растворимости фуллеренов в растворителях указанного типа составляет несколько грамм на литр. Фуллереносодержащая сажа промывается растворителем, в результате чего фуллерены извлекаются из сажи, затем раствор выпаривается. Это приводит к получению поликристаллического порошка черного цвета, представляющего собой смесь фуллеренов C_{60} и C_{70} с небольшой (на уровне долей процента) примесью высших фуллеренов типа C_{76} , C_{84} и др. Широкое распространение получили установки для экстракции фуллеренов из сажи, в которых осуществляется циркуляция растворителя по замк-



нугому циклу. В установках такого типа, получивших название Soxhlet, пары растворителя, выделяющиеся в результате испарения раствора фуллеренов, конденсируются в охлаждаемой водой емкости. Полученный таким образом чистый растворитель направляется вновь в камеру, заполненную фуллереносодержащей сажой. Тем самым экстракция значительного количества фуллеренов достигается при использовании относительно небольшого количества растворителя.

Наиболее распространенная технология дальнейшего разделения фуллеренов различного сорта и их последующей очистки основана на принципе жидкостной хроматографии. Раствор фуллеренов пропускается под давлением через сорбент, обладающий существенно различными сорбционными свойствами по отношению к различным молекулам фуллеренов. Молекулы фуллеренов сорбируются на поверхности пористого сорбента, в качестве которого обычно используется активированный уголь, силикагель или окись алюминия. Последующее промывание сорбента, заполненного молекулами фуллерена, чистым растворителем, приводит к экстракции этих молекул из сорбента. При этом, в силу различия в сорбционных способностях сорбента по отношению к молекулам фуллеренов различного сорта, десорбция молекул фуллеренов различной массы происходит последовательно, так что в каждый момент времени в заданной единице объема растворителя преобладают молекулы фуллерена определенного сорта. Эффективность описанной выше технологии разделения и очистки фуллеренов определяется как свойствами сорбента, так и характером поведения молекул фуллерена в растворителе. Для получения чистого материала фуллерена с содержанием примесей на уровне 0.01 % требуется многократное повторение описанной выше хроматографической процедуры разделения. Используя эту процедуру, можно получить не только чистые образцы фуллеренов C_{60} и C_{70} , но также и значительно менее доступные высшие фуллерены, типа C_{76} , C_{84} и др.

Описанный выше подход к синтезу фуллеренов, основанный на термическом распылении графита в условиях дугового разряда либо лазерного облучения, используется также для получения УНТ. Достаточно сказать, что углеродные нанотрубки были впервые обнаружены в фуллереносодержащей саже, которая получается в результате термического распыления графита в электрической дуге с графитовыми электродами. В результате длительного горения дугового разряда поверхность графитового катода, обращенная к аноду, оказалась покрыта черным осадком, содержащим многослойные УНТ. Таким образом, можно утверждать, что при конденсации неравновесного углеродного пара в присутствии буферного газа возможно образование как фуллеренов, так и нанотрубок. В дальнейшем оказалось, что параметры электрической дуги, оптимальные для получения УНТ, несколько отличаются от соответствующих параметров, благоприятствующих синтезу фуллеренов. Так, оптимальное давление буферного газа (обычно He) в случае синтеза УНТ составляет 500-700 Тор, что в несколько раз выше, чем в случае синтеза фуллеренов.

При конденсации неравновесного углеродного пара в присутствии буферного газа обычно образуются многослойные УНТ. Для образования однослойных УНТ необходимо



присутствие металлического катализатора. Наиболее распространенный способ введения катализатора в горячую область плазмы основан на использовании мелкодисперсного металлического порошка, который смешивается с графитовой пудрой и впрессовывается в отверстие, просверленное в графитовом стержне. В качестве катализатора используются такие металлы, как Fe, Ni, Co, Y, а также их сплавы и соединения.



ГЛАВА 4. КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Переработка природного и попутного углеводородного газа является наиболее важной задачей современной химии газов. Геологические исследования последних лет показали [44], что доминирующую роль в образовании существующих запасов природного газа играют не только биогенные процессы образования метана, но и продолжающаяся дегазация нашей планеты. В результате до 2 трлн. м³ газа, а это уровень его современной мировой добычи, ежегодно поступает в земную кору, и затем частично теряется атмосферой. Это позволяет рассматривать природный газ как, по крайней мере, частично возобновляемый ресурс, что в корне меняет его положение как энергетического ресурса. Кроме того, наряду с увеличением разведанных мировых запасов традиционного природного газа, составляющих около 150 трлн. м³ (потенциальные запасы превышают эту величину примерно в пять раз), имеются огромные нетрадиционные ресурсы природного газа. Запасы шахтного метана оцениваются примерно в такую же величину, как и традиционные запасы, а его ежегодная добыча в США уже достигла 35 млрд. м³. Но главный потенциальный резерв - запасы природного газа в виде твердых газовых гидратов, которые по оценкам на два порядка превышают запасы традиционного газа. Поэтому природный газ становится одним из главных ресурсов человечества на достаточно продолжительный период.

На настоящий момент выполнено много экспериментальных и теоретических исследований конверсии метана в разных видах разряда, при воздействии непрерывного и импульсного электронного пучка. Это позволяет выявить специфику протекания реакций разложения метана в низкотемпературной плазме. Во 2-ой главе рассмотрены результаты экспериментального исследования конверсии метана при реализации цепного механизма. В данной главе представлены материалы по конверсии метана в различных видах разрядов (дуговой разряд постоянного и переменного тока, импульсный разряд атмосферного давления, стримерный и коронный разряды и др.), а также при воздействии непрерывного и импульсного пучка электронов. Анализировалось влияние неравновесных условий, реализуемых в импульсных разрядах, на энергозатраты, селективность синтеза и состав продуктов. Рассмотрены работы по пиролизу, парциальному окислению, паровой и уголекислотной конверсии метана в условиях газового разряда.

4.1. Плазменный пиролиз метана

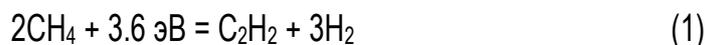
Пиролиз метана - конверсия без добавления кислородсодержащих соединений (кислород, вода, углекислый газ и др.) является наиболее привлекательным способом переработки природного газа. При этом возможен прямой синтез высокомолекулярных соединений, входящих в состав моторных топлив.

Синтез ацетилена из метана, а также из смеси газов, содержащей метан, представляет собой один из примеров органического синтеза в электрическом разряде, осу-



ществленного на практике в значительных масштабах и успешно конкурирующего с обычным, карбидным методом получения ацетилена.

В равновесных условиях на проведение реакции



требуются энергозатраты 1.8 эВ на молекулу метана, независимо от источника энергии.

Теоретический расчет равновесной концентрации основных продуктов пиролиза метана при разной температуре в реакторе и кинетики процесса пиролиза (см. Рис. 91) приведен в работе [94]. Расчет выполнен для давления 1 атм.

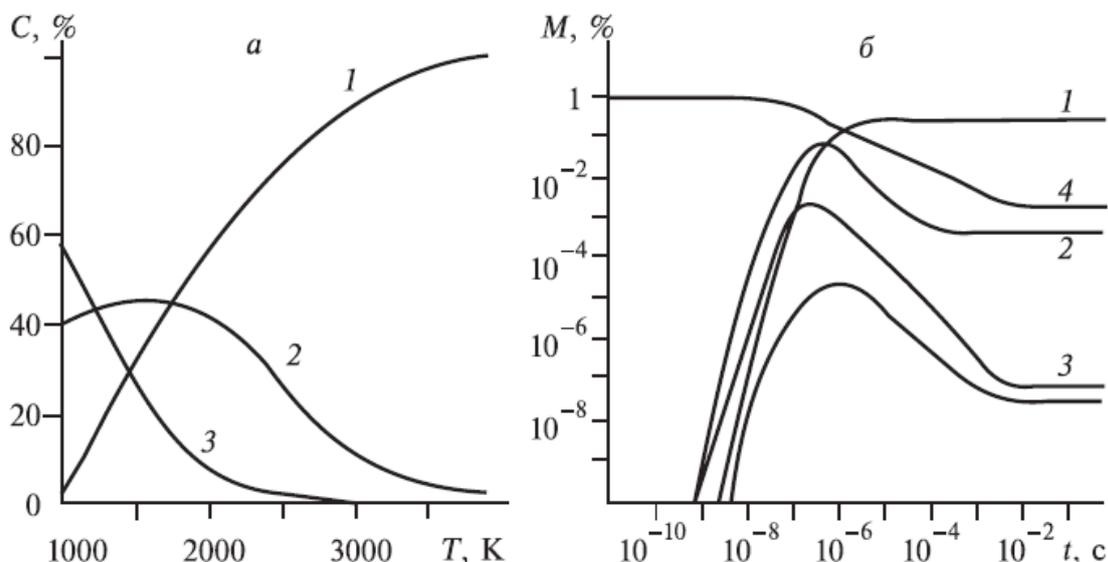


Рис. 91. Моделирование пиролиза метана в равновесных условиях: а - состав продуктов при разной температуре, б - изменение во времени мольного содержания компонент при температуре 3000 К. 1 – C₂H₂, 2 – C₂H₄, 3 – C₂H₆, 4 – CH₄.

На настоящее время наиболее изучен и технологически отработан плазмохимический процесс синтеза ацетилена при пиролизе метана в плазме дугового разряда постоянного тока. Здесь получена степень конверсии 95 - 98% при селективности синтеза ацетилена 90-95% [95]. Процесс синтеза протекает в равновесных условиях. В работе [95] показано, что в экспериментальных условиях (температура 2000 °С, степень конверсии метана 100%, селективность по ацетилену 98.5%) энергозатраты на проведение реакции (1) могут составлять 2 эВ/молекулу CH₄, что является нижним пределом энергозатрат на пиролиз метана в равновесных условиях. Авторы [95] приводят обзор экспериментальных данных синтеза ацетилена из метана, полученных на других установках (табл. 15).

При оптимизации режима конверсии метана в ацетилен в плазме дугового разряда постоянного тока [95] получено, что энергозатраты на разложение метана составляют 4.2 эВ/молек.



Таблица 15.

процесс синтеза	исходный газ	плаз-мообра-зующий газ	степень конверсии	селек-тив-ность C ₂ H ₂	Энергозатраты, эВ/молек.	
					на синтез C ₂ H ₂	на разложение CH ₄
DC plasma	CH ₄	Ar	92.9%	80%	18.8	12.6
Huels DC arc	природный газ	CH ₄	70.5%	73%	3.1	3.1
DC plasma	CH ₄	H ₂	95%	84%	4.0	2.5
DC plasma	CH ₄	Ar	90%	95%	6.2	3.7

DC plasma – дуговой разряд постоянного тока в инертном газе (Ar),
 Huels DC arc – дуговой разряд постоянного тока в метане.

На Рис. 92 приведена зависимость энергозатрат на синтез ацетилена от скорости подачи газа¹.

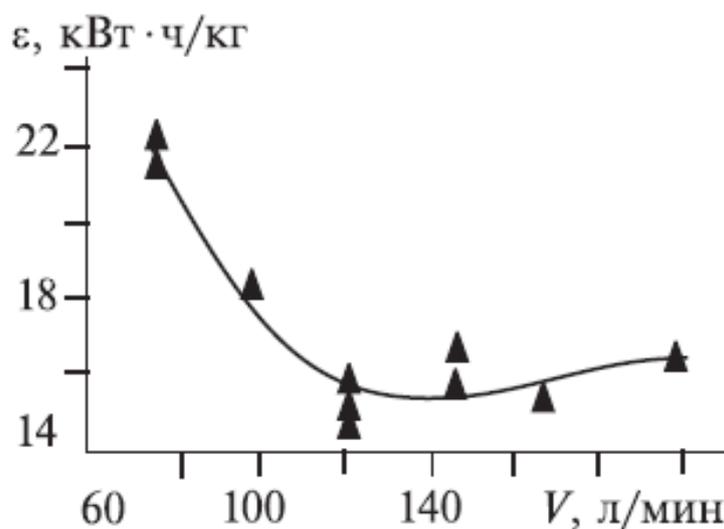


Рис. 92. Зависимость энергозатрат на синтез ацетилена от скорости подачи метана.

Авторы [95] отмечают, что дальнейшая оптимизация режима подачи метана в реактор и снижение тепловых потерь за счет рециглинга позволят снизить энергозатраты на разложение метана до 2.6 эВ/молек. Эта величина близка к теоретическому пределу реакции (1) и меньше, чем в промышленной установке плазмохимического синтеза ацетилена по методу Huels (см. табл. 15).

¹ 1 кВт час/кг ацетилена = 0.96 эВ/молек.C₂H₂



Многочисленные исследования разложения углеводородов при нагревании показали, что процесс реализуется как цепной (термический крекинг). Реакции термического крекинга нормальных алканов протекают обычно при высоких температурах, для паров гептана, например, 800-900 К [96]. При низких температурах, когда термическое инициирование реакции не происходит, при радиационном облучении возникают активные центры - свободные радикалы, которые могут начать цепную реакцию крекинга углеводородов. Взаимодействие радикалов, содержащих малое число атомов углерода, с исходным углеводородом - ярко выраженный цепной процесс, инициирование его происходит радикалами, образованными за счет излучения. Такая цепная реакция будет проходить на 150-200 градусов ниже температуры обычного термического процесса с той же удельной скоростью, так как излучение облегчило наиболее энергоемкую стадию - термическое инициирование.

Во второй главе представлены экспериментальные данные по исследованию цепного механизма пиролиза метана в плазме импульсного СВЧ-разряда (частота 9 ГГц, мощность в импульсе до 100 кВт, длительность импульса 1 мкс, частота повторения импульсов 1 кГц). При предварительном нагреве метана до 700 – 1100К затраты плазменной энергии на синтез водорода не превышали 1 эВ/молек.

Близкие результаты получены в исследовании пиролиза метана в скользящем дуговом (gliding arc) разряде переменного тока мощностью 3 кВт, 50 Гц [97]. При скорости подачи газа 2 м³/час, давлении 6 атм. и температуре 1400К 34% метана было переработано в водород и ацетилен. Энергозатраты дугового разряда на пиролиз метана составили 0.82 эВ/молек.

Низкие энергозатраты получены также при пиролизе природного газа (93.4% метан) непрерывным электронным пучком (0.5 МэВ, 80 мА) [98]. При мощности в пучке 40 кВт, расходе газа 1000 м³/час за 3.5 часа получена конверсия смеси газофазных углеводородов на 2.8%. Давление смеси газов 0.13 МПа. Энергозатраты непрерывного электронного пучка на разложение одной молекулы метана равны 0.9 эВ. Авторы отмечают увеличение средней молярной массы природного газа в процессе облучения.

Результаты исследования плазменного пиролиза метана в дуговом разряде постоянного тока приведены в работе [99]. Схема плазмохимического реактора с дуговым плазматроном показана на Рис. 93. Плазмообразующий газ - азот. Для разных конструкций реактора энергозатраты на конверсию метана составили 8-10 эВ/молек. при оптимизации режима работы по максимальному выходу водорода. Основные продукты конверсии: 33% H₂, 54% N₂, 6.8% CH₄, 3.4% C₂H₂.

С целью синтеза высокомолекулярных углеводородов при пиролизе метана было выполнено много исследований по его разложению в импульсных разрядах. В работе [100] представлены результаты исследования конверсии метана в импульсном тлеющем разряде (28 кВ, 60 нс) с предионизацией коронным разрядом.



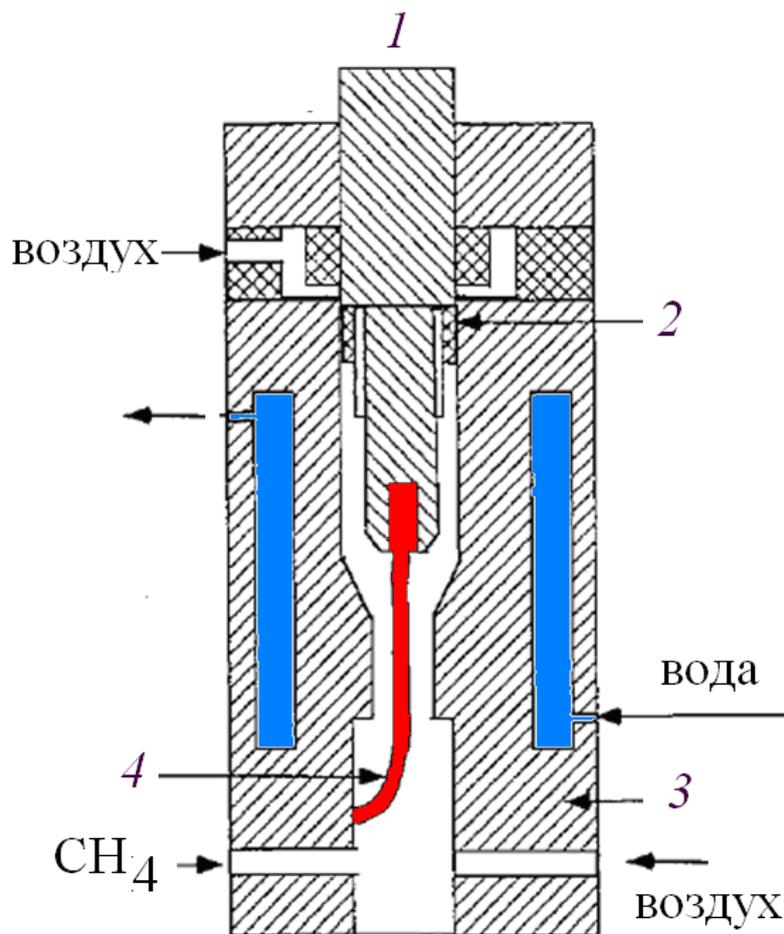


Рис. 93. Схема плазматрона: 1- катод с циркониевой вставкой, 2- изолятор, 3- анод с водяным охлаждением, 4- дуговой разряд.

На Рис. 94 показана электрическая схема установки. Скорость потока метана в экспериментах изменялась от 5 до 27 см³/мин. Основные продукты конверсии метана - водород, ацетилен, этилен и этан.

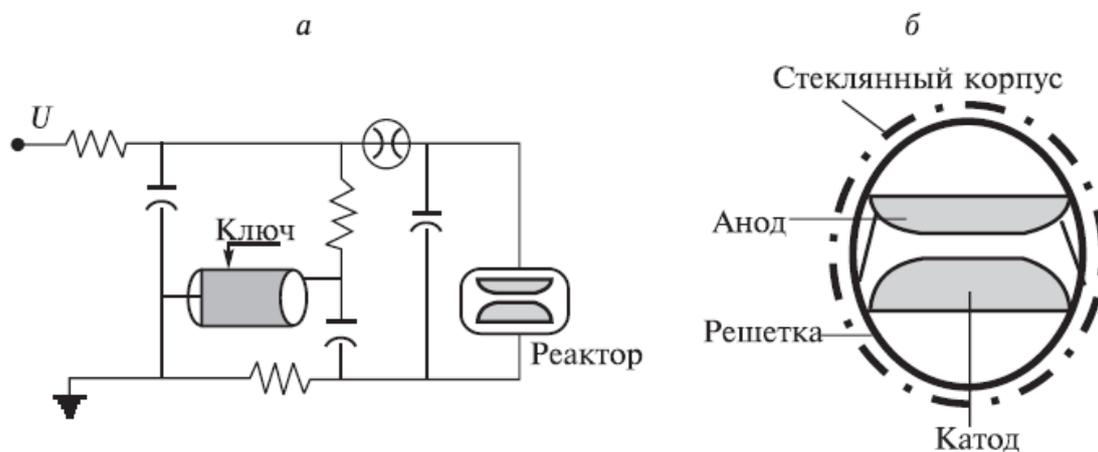


Рис. 94. Электрическая схема установки конверсии метана и конструкция реактора.



На Рис. 95 приведены зависимости степени конверсии метана и энерговклада разряда в газ от частоты следования импульсов разряда. Энергозатраты на конверсию метана составили 9.1 эВ/молек. при частоте импульсов 50 Гц (см. табл. 16).

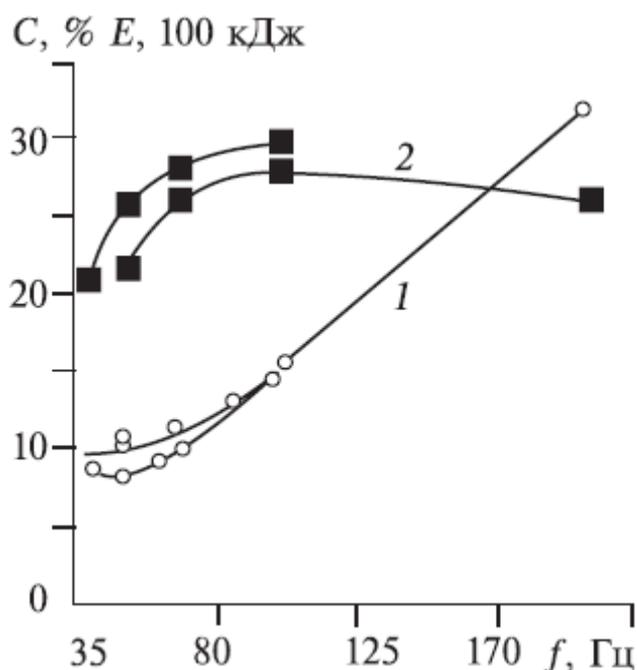


Рис. 95. Зависимость степени конверсии метана (1) и энерговклада (2) разряда в газ от частоты следования импульсов.

В работе [100] представлен краткий обзор конверсии метана в разных видах разряда. Экспериментальные данные по энергозатратам на конверсию метана сведены в табл. 16.

Таблица 16. Энергозатраты на разложение метана в разных видах разрядов.

Тип разряда	Исходная смесь газов	Энергозатраты эВ/молек.
Дуговой постоянного тока	CH_4	3.3
Импульсный, 240 Гц	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	29
Импульсный, 8 кГц	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	15.5
Импульсный, 8 кГц	CH_4	8.5
Коронный постоянного тока	$\text{CH}_4 + \text{воздух} + \text{C}_2\text{H}_6$	10.7
Тлеющий	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	18.1
Импульсный коронный	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	24-66
Однородный импульсный тлеющий, 50 Гц	CH_4	9.1
Однородный импульсный тлеющий, 200 Гц	CH_4	10.3



Теоретическому анализу и экспериментальным исследованиям пиролиза метана в импульсном разряде посвящены работы [94, 101, 102]. В работе [101] выполнены экспериментальные исследования пиролиза метана в двухострийном и коаксиальном цилиндрическом реакторах. Авторы отмечают, что в процессе разряда формируется импульсная корона и затем искровой пробой. Основной энергозатрат в газ происходит на стадии искрового пробоя.

На Рис. 96 приведены зависимости эффективности пиролиза метана в импульсном разряде от частоты следования импульсов.

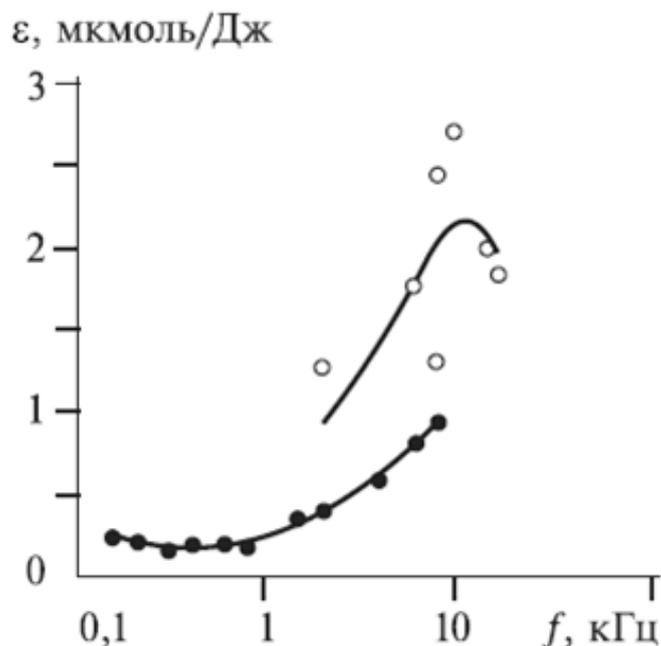


Рис. 96. Зависимость эффективности пиролиза метана в импульсном разряде от частоты следования импульсов для двухострийного (○) и коаксиального (●) реакторов.

Лучшие результаты получены в двухострийном реакторе. При эффективности конверсии метана 2.7 ммоль/Дж энергозатраты на разложение составили 3.8 эВ/молек. (1 кДж/моль = 0.0103 эВ/молек.). Эта величина близка к результатам, полученным в дуговом плазматроне [95]. Но степень конверсии метана составила 23.5% и селективность синтеза ацетилена 85%, что хуже результатов, приведенных в [95].

Исследования пиролиза метана в импульсном искровом, импульсном стримерном и барьерном (постоянного и переменного тока) разрядах при атмосферном давлении и комнатной температуре представлены в работе [103]. Основные продукты конверсии – ацетилен, этилен и этан. Скорость подачи газа 10 см³/мин, мощность разряда 12 Вт. На Рис. 97 приведены данные расчета энергозатрат.



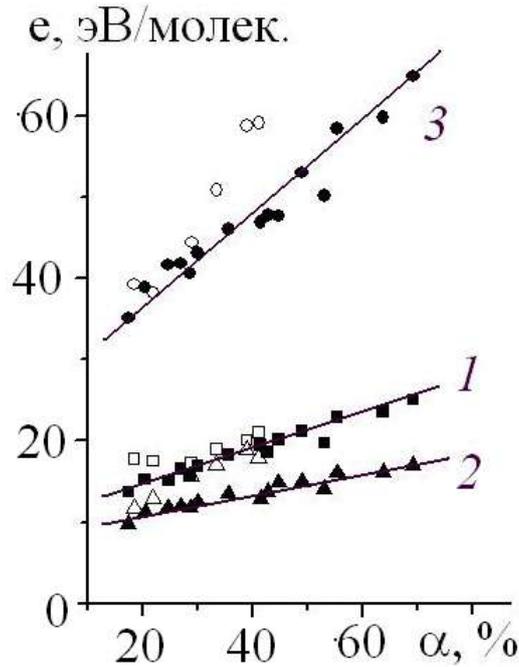


Рис. 97. Зависимость энергозатрат ϵ на конверсию метана (1) и синтез H_2 (2), C_2H_2 (3) от степени конверсии метана α в импульсном стримерном и искровом разрядах.

Импульсный искровой разряд обеспечивал более высокий выход ацетилена (54%) и водорода (51%) и степень конверсии метана 69%. В барьерном разряде в продуктах конверсии преобладал этан. Энергозатраты на разложение метана в искровом разряде составили 14 - 25 эВ/молек. при 18 - 69% конверсии, в стримерном разряде 17 - 21 эВ/молек. при 19 - 41% конверсии, в барьерном разряде постоянного тока 38 - 57 эВ/молек. при 6 - 13% конверсии, в барьерном разряде переменного тока 116 - 175 эВ/молек. при 5 - 8% конверсии.

Исследования разложения метана в барьерном, коронном и искровом разрядах описаны также в работе [104]. Схемы используемых реакторов показаны на Рис. 98.

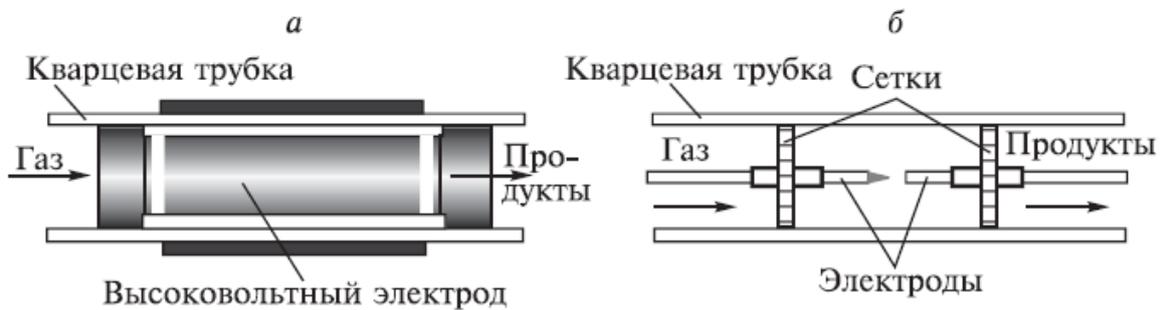


Рис. 98. Схематическое изображение реакторов: а) реактор с барьерным разрядом, б) реактор с коронным или искровым разрядом.



Энергозатраты на конверсию метана в барьерном разряде и коронном разряде были одинаковы и равны 52 эВ/молек. В искровом разряде энергозатраты были существенно меньше и составили 6.1 эВ/молек.

На Рис. 99 приведены зависимости степени конверсии метана от энергозатрат для исследованных типов разрядов. В искровом разряде основным продуктом конверсии был ацетилен, а в барьерном и коронном разрядах синтезировался широкий набор углеводородов C_2 с низкой селективностью.

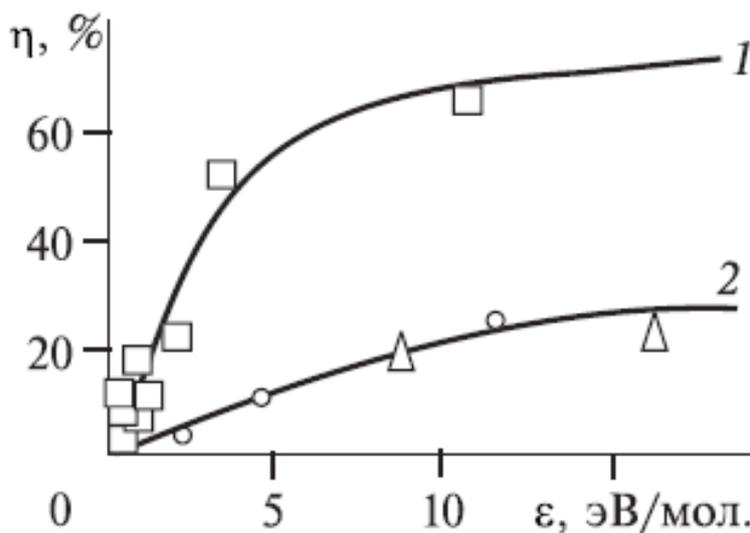


Рис. 99. Зависимость степени конверсии метана от энергозатрат для искрового разряда (1), барьерного и коронного разрядов (2).

Авторы отмечают, что температура в области искрового разряда, определенная методом оптической спектроскопии, не превышала 460К, поэтому разложение метана происходило в неравновесных условиях под действием электронного удара. Но высокие энергозатраты, значительно превышающие затраты энергии на пиролиз метана в дуговом разряде [95], указывают на то, что неравновесные условия, реализуемые в искровом разряде, не играют особой роли в снижении затрат энергии на разложение метана.

В работе [105] представлены результаты экспериментального исследования плазменного пиролиза при воздействии импульсного электронного пучка. Исследования выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [106]. Параметры электронного пучка: кинетическая энергия электронов 500 кэВ, длительность импульса на полувысоте 60 нс, энергия в импульсе 100 Дж, частота следования импульсов 0.5 Гц, диаметр пучка 5 см. Реактор – цилиндр из кварцевого стекла с внутренним диаметром 14 см и объемом 6 л. Состав продуктов плазменного пиролиза метана анализировали на ИК-спектрометре Nicolet 5700. Основными продуктами пиролиза метана при воздействии импульсным электронным пучком были этилен и ацетилен. На Рис. 100 приведены зависимости массы синтезированного из метана этилена и ацетилена от числа импульсов электронного пучка.



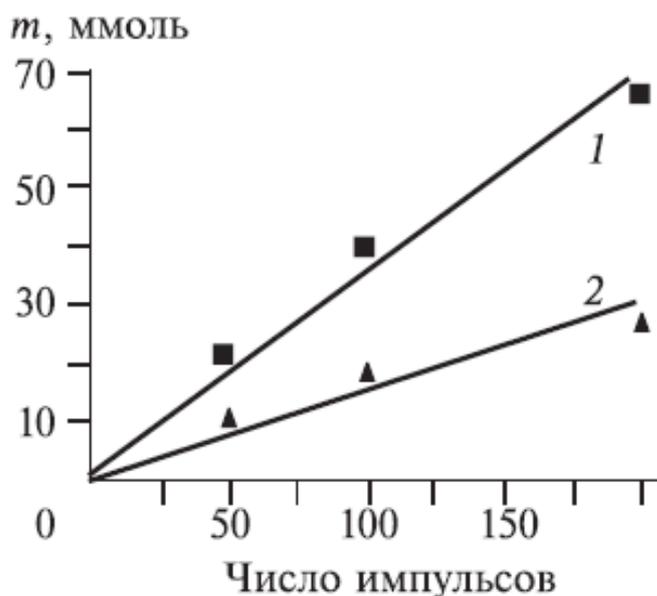


Рис. 100. Зависимость массы синтезированного ацетилена (1) $\nu = 730 \text{ см}^{-1}$ и этилена (2) $\nu = 949 \text{ см}^{-1}$ от числа импульсов электронного пучка.

При условии, что вся энергия пучка электронов расходуется на конверсию метана, а продуктами конверсии являются ацетилен и этилен, энергозатраты на разложение метана составляют 125 эВ/молек. Но в газе поглощается не более 15% энергии пучка [107], тогда энергозатраты электронного пучка, поглощенного в газе, составят около 18 эВ/молек. метана.

Перспективным направлением управления газофазными химическими процессами является использование селективного колебательного возбуждения исходных молекул [7]. В работе [108] представлены результаты разложения метана в смеси с азотом в плазме ВЧ-разряда (13.56 МГц). Основное внимание было уделено исследованию возможности использования колебательного возбуждения молекул азота в плазме разряда для неравновесного разложения метана. Авторы отмечают, что при содержании азота в смеси выше 80% эффективность разложения метана выше, чем для чистого метана. Для объяснения механизма синтеза HCN предложен цепной механизм с участием колебательно возбужденных молекул азота. На Рис. 101 представлены зависимости степени конверсии метана в плазме ВЧ-разряда от парциального состава смеси. Относительная концентрация азота β в исходной смеси газов равна $\beta = [N_2]/([N_2]+[CH_4])$. Для 50% смеси метана с азотом, мощности разряда 300 Вт степень конверсии составляет 70%. Это соответствует затратам энергии на конверсию метана 3500 эВ/молек. Аналогично получим, что при 10% концентрации метана в смеси, мощности 300 Вт и степени конверсии 90% удельные энергозатраты на разложение метана составят 2700 эВ/молек.



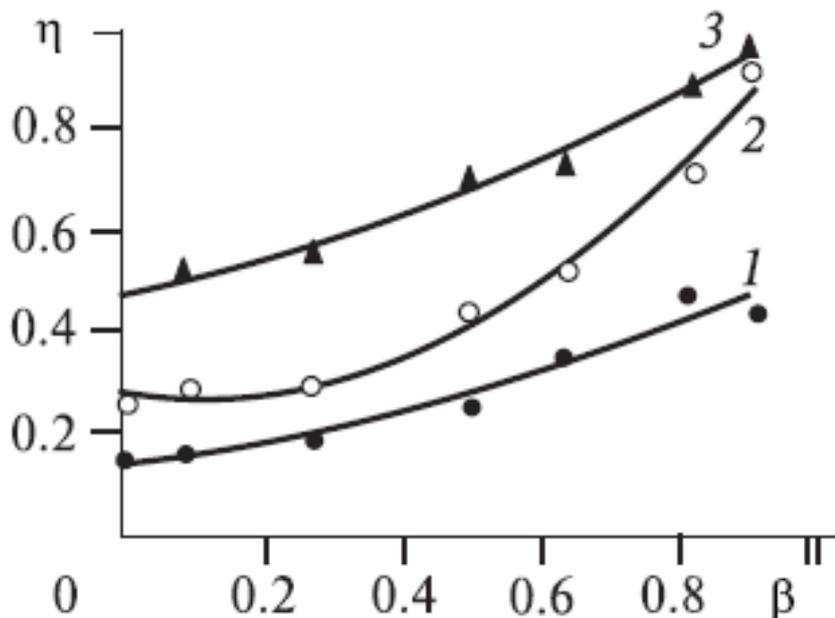


Рис. 101. Зависимость степени конверсии метана η от относительной концентрации азота β в исходной смеси газов. Исходное давление 23 Торр, скорость подачи 55 см³/мин. Результаты приведены для разной мощности разряда: 120 Вт (1), 200 Вт (2) и 300 Вт (3).

Столь большие значения затрат энергии на конверсию метана в плазме ВЧ-разряда указывают на низкую эффективность влияния колебательной неравновесности на разложение метана.

Исследования конверсии метана в смеси с аргоном в плазме высокочастотного скользящего разряда (13.56 МГц, 20-60 Тор) приведены в работе [109]. Зависимость степени конверсии метана в плазме разряда от содержания метана показана на Рис. 102.

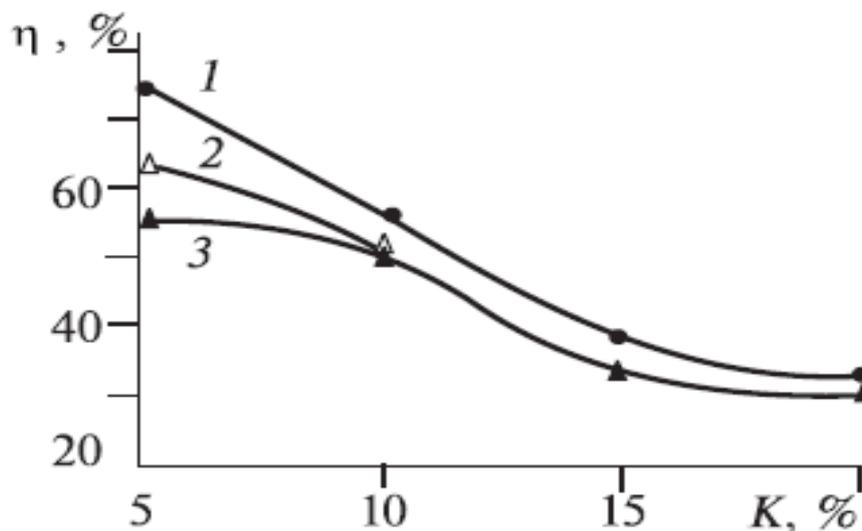


Рис. 102. Зависимость степени конверсии метана в плазме ВЧ скользящего разряда от содержания метана в смеси $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ при давлении 20 (●), 30 (Δ) и 60 Тор (▲).



Мощность разряда 50 Вт, скорость потока смеси газов 50 см³/сек. Основными продуктами конверсии в этих опытах являлись предельные углеводороды C₂, концентрация которых соотносилась как [C₂H₂] > [C₂H₄] > [C₂H₆]. При концентрации метана в исходной смеси 5% и степени конверсии 75.3%, затраты энергии на разложение метана составили 11.6 эВ/молек. При повышении давления до 60 Тор степень конверсии уменьшилась до 32.7%, при этом энергозатраты также уменьшились до 5.2 эВ/молек.

4.2. Пиролиз метана в высокомолекулярные углеводороды

Прямой синтез высокомолекулярных соединений C₇ - C₁₂, входящих в состав моторных топлив, наиболее актуальная задача переработки газообразного углеводородного сырья. В работе [110] приведены результаты исследования разложения метана и пропанобутановой смеси в барьерном разряде (35 кВ, 1.5 кГц, реактор коаксиальной конструкции). Конечные продукты конверсии - жидкие углеводороды и водород. Энергозатраты на разложение метана для разных режимов составили 12-33 эВ/молек.

С целью синтеза жидкофазных соединений исследован радиолиз природных и модельных смесей газообразных алканов C₁-C₅. Облучение проводили непрерывным электронным пучком с кинетической энергией электронов 400 кэВ при избыточном давлении смеси 0,3 атм. в стальном реакторе [111]. Использовался циркуляционный режим облучения - газовая смесь в цикле последовательно облучалась и освобождалась от конденсируемых продуктов и избыточного водорода. Конденсаты, синтезируемые в процессе облучения, имели среднюю молярную массу 100-128 г/моль и представляли собой смеси более 100 изомеров C₆-C₁₂ с разветвленной структурой. Выход конденсата при нормальных условиях для сырья со средней молекулярной массой 35-45 г/моль составлял 0.12-0.23 кг/кВт·ч, что соответствует энергозатратам электронного пучка на разложение исходного сырья 3.2 – 10 эВ/молек. Авторы работы [111] отмечают, что при увеличении температуры выход конденсата возрастает.

4.3. Использование катализаторов в плазменном пиролизе метана

Высокая эффективность и селективность термокаталитических процессов конверсии метана и других углеводородных газов стимулировали исследования по плазменному пиролизу метана в присутствии катализаторов. В работе [112] приведены результаты исследования разложения метана в барьерном разряде в присутствии инертных добавок. Использовали частицы размером 1-2 мм из кварца и гель SiO₂. На Рис. 103 показана схема реактора, на Рис. 104 приведены экспериментальные данные конверсии метана в плазме.



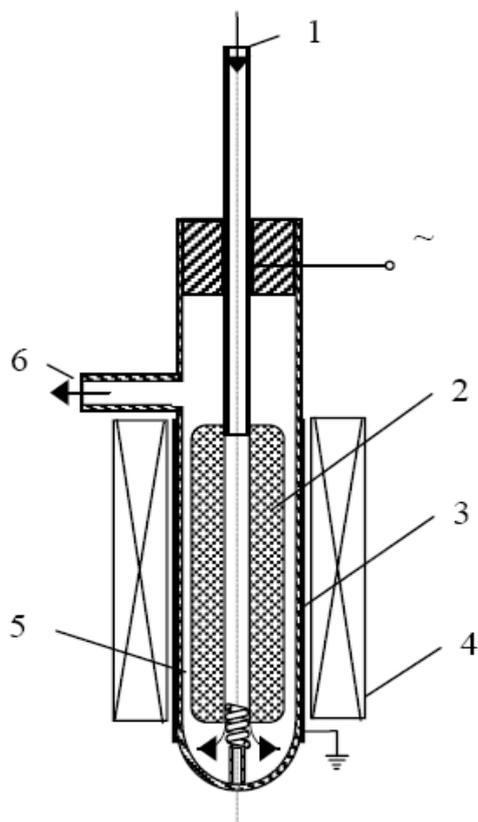


Рис. 103. Плазмохимический реактор с барьерным разрядом. 1- напуск газа, 2- высоковольтный электрод, 3- заземленный корпус, 4- нагреватель, 5- разрядная камера, 6- сбор продуктов.

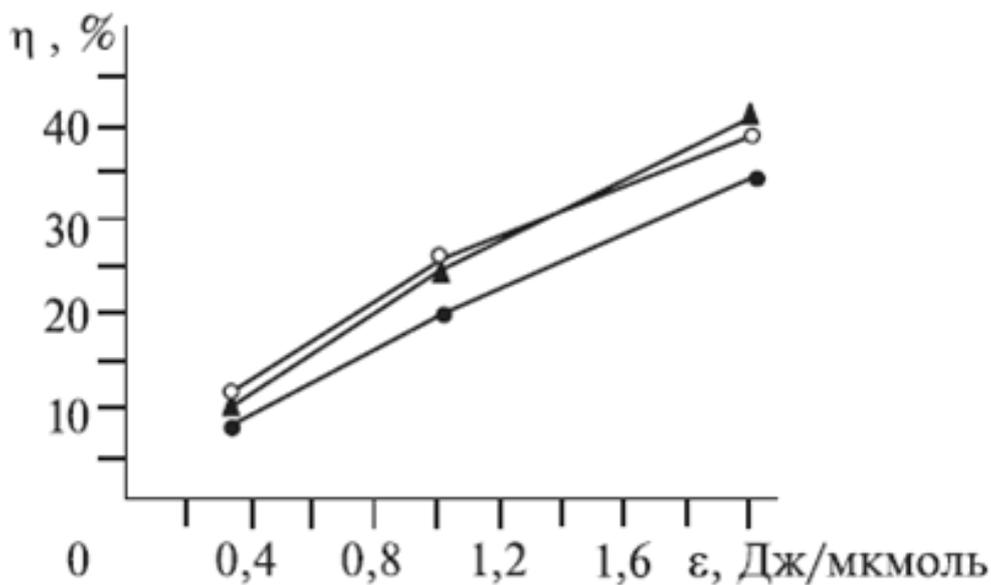


Рис. 104. Зависимость степени конверсии метана от удельного энерговклада для смеси $\text{CH}_4 + \text{Ar}$: ■ - без катализатора, ● - частицы кварца, ▲ - SiO_2 гель [112].

Продукты конверсии – этан и водород. При удельном энерговкладе 2 Дж/ммоль с учетом степени конверсии затраты энергии на разложение метана в присутствии катали-



затора составили 52 эВ/молек. В случае отсутствия катализатора величина энергозатрат равнялась 60 эВ/молек.

Использование катализаторов, широко применяемых в органическом синтезе, позволяет управлять составом продуктов плазмохимического пиролиза метана. В работе [113] приведены результаты исследования двустадийного пиролиза метана в импульсном искровом разряде (первая стадия конверсии) и далее в реакторе, наполненном катализатором (вторая стадия). Катализатор – покрытие из Fe, Co, Ni, Cu, Zn (1-4 масс.%) на HZSM-5 (0.5 г гранулы $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$). При отсутствии катализатора степень конверсии метана составляла 41% (см. Рис. 105) при энергозатратах 17 эВ/молек. Состав продуктов: ацетилен и водород. Добавление в реактор катализатора HZSM-5 (без покрытия) вызывает увеличение содержания ароматических углеводородов (в основном бензол C_6H_6 , толуол C_7H_8 и хсилол C_8H_{10}) до 15% при увеличении энергозатрат до 19 эВ/молек., но осаждение углерода быстро снижает каталитическую активность. Покрытие из Ni на HZSM-5 по сравнению с другими металлами обеспечивает более высокий выход ароматических углеводородов (46%) и стабильную каталитическую активность в течение 3 часов. Увеличение содержания Ni с 1 до 4 мас.% увеличивает содержание этана в продуктах с 7 до 18%, но уменьшает долю ароматических углеводородов до 30%.

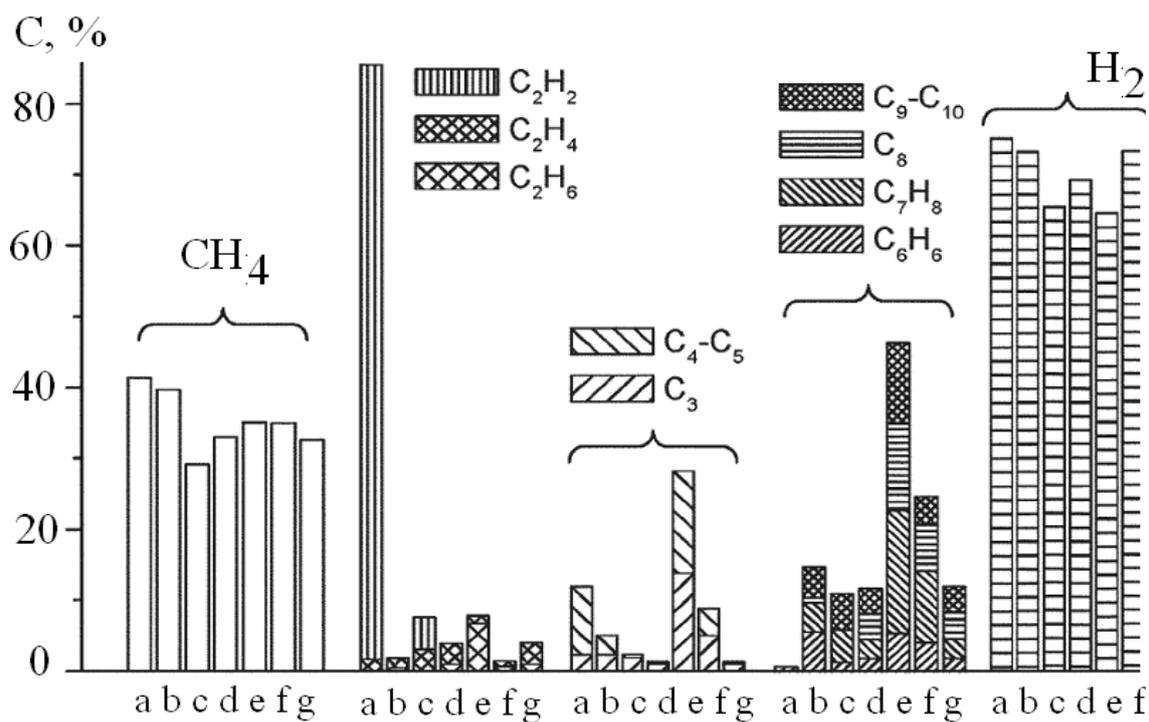


Рис. 105. Степень конверсии метана и состав продуктов конверсии: (a) без катализатора, (b) катализатор HZSM-5; (c) Fe +HZSM-5; (d) Co +HZSM-5; (e) Ni+HZSM-5 Cu+HZSM-5; (g) Zn+HZSM-5. Температура катализатора 623 K.

Для увеличения срока работы катализатора авторами работы [113] предложено в исходную смесь добавлять водород, который должен реагировать с осажденным на по-



верхности катализатора углеродом. На Рис. 106 показано изменение во времени степени конверсии исходной смеси и содержания продуктов плазмохимического разложения. Скорость потока 8.4 см³/мин, исходная смесь 50% CH₄+ 50% H₂, мощность разряда 9.6 Вт. Энергозатраты на конверсию метана при этом возросли до 37 эВ/молек.

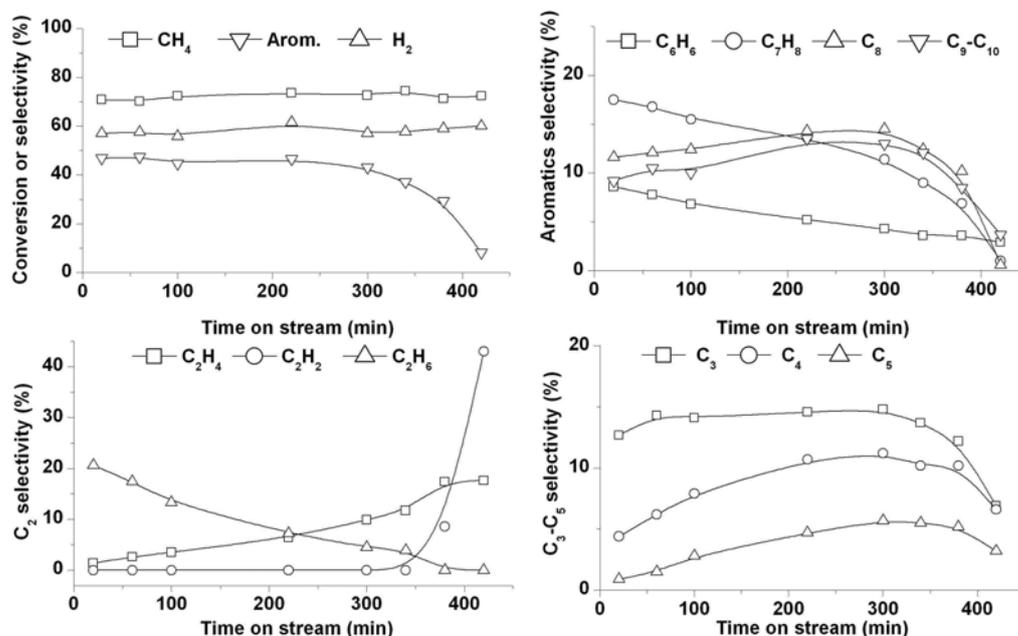


Рис. 106. Зависимость конверсии метана и содержания продуктов от продолжительности работы катализатора. Катализатор Ni (1 wt%)/HZSM-5, температура 673К.

В работе [114] представлены результаты исследования двухстадийного пиролиза метана в импульсном искровом разряде (первая стадия конверсии) и далее в реакторе, наполненном катализатором (вторая стадия). Катализатор – покрытие из Ag-Pd на SiO₂. В отличие от термодинамически равновесного пиролиза метана (см. Рис. 91), получен высокий выход этилена, 57% при степени конверсии метана 74%. Ацетилен в продуктах пиролиза не обнаружен.

Эффективность комбинированного воздействия плазмы и катализатора значительно зависит от конструкции плазмохимического реактора, в частности от расстояния от зоны разряда до катализатора [115]. Исследования выполнены в реакторе со скользящим разрядом, внутри зоны расположен катализатор (см. Рис. 107). Частицы катализатора (Al₂O₃ диаметром 0.16-0.5 мм, общий объем 10 мл) распылялись потоком газа в зоне реактора. Исследования выполнены для смеси CH₄+H₂+Ar атмосферного давления при температуре 120-320 °С и расходе газа 300 л/час. Основным продуктом конверсии был ацетилен с малым содержанием этилена и этана.



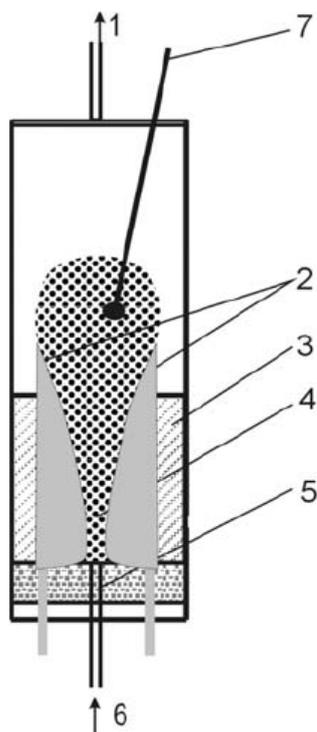


Рис. 107. Плазмохимический реактор со скользящим разрядом: 1- сбор продуктов, 2- электроды, 3- керамическое кольцо, 4- частицы катализатора, 5- сопло, 6- подача газа.

Результаты экспериментов при мощности разряда 160 Вт показаны в таблице 17.

Таблица 17. Влияние катализатора на пиролиз метана.

Состав газа, моль%	Без катализатора		С катализатором	
	Степень конверсии CH_4 , %	Содержание углеводородов C_2 , %	Степень конверсии CH_4 , %	Содержание углеводородов C_2 , %
$7.5\text{CH}_4+60\text{H}_2+32.5\text{Ar}$	27	70	18	97
$15\text{CH}_4+60\text{H}_2+25\text{Ar}$	17	84	12	97
$30\text{CH}_4+60\text{H}_2+10\text{Ar}$	12	75	9	100
$40\text{CH}_4+60\text{H}_2$	10	76	6	83

При увеличении содержания метана в исходной смеси с 7.5 до 40% энергозатраты на его конверсию возросли с 1.6 до 4.4 эВ/молек. (без катализатора) и с 2.4 до 7.3 эВ/молек. (с катализатором).

Экспериментальные данные плазменного пиролиза метана в различных разрядах представлены в таблице 18.



Таблица 18.

Тип разряда	Исходная смесь	Основные продукты	Степень конверсии, %	Энергозатраты, эВ/молек.	
Дуговой постоянного тока, 60 кВт	CH ₄ +H ₂	C ₂ H ₂	95	4.2	[95]
Импульсный СВЧ-разряд, 700-1100 К	CH ₄	C ₂ H ₂ , H ₂	90-100	1	
Скользкий дуговой 50 Гц, 1400 К	CH ₄	C ₂ H ₂ , H ₂	34	0.82	[97]
Непрерывный электронный пучок	93.4% CH ₄		2.8	0.9	[98]
Дуговой постоянного тока, 160 В, 75 А	CH ₄ + N ₂	33% H ₂ , 3.4% C ₂ H ₂	80	8-10	[99]
Импульсный 28 кВ, 8 кГц	CH ₄	C ₂	30	8.5	[100]
Импульсный тлеющий, 50 - 200 Гц	CH ₄			9.1-10.3	[100]
Импульсный двуострый, 2-20 кГц	CH ₄	85% C ₂ H ₂	23.5	3.8	[101]
Коронный, 0.2-10 кГц	CH ₄		25	52	[101]
Искровой, 50 Гц, 5 кВ	CH ₄	C ₂	18-69	14-25	[103]
Стримерный, 4.6 Вт	CH ₄	C ₂	19-41	17-21	[103]
Барьерный пост. тока	CH ₄	C ₂ H ₆	6-13	38-57	[103]
Барьерный переменного тока	CH ₄	C ₂	5-8	116-175	[103]
Барьерный и коронный	CH ₄	C ₂	25	52	[104]
Искровой	CH ₄	C ₂ H ₂	70	6.1	[104]
Скользкий, 50 Гц	CH ₄ +H ₂ + Ar	(75-84)% C ₂	18	1.6-4.4	[115]
Импульсный электронный пучок, 450 кэВ	CH ₄	C ₂		18	[105]
Высокочастотный скользкий	CH ₄ +Ar	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄	75	12	[109]
Барьерный с катализатором из SiO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆ +H ₂	45	52	[112]
Искровой с катализатором из Fe, Co, Ni на HZSM-5	CH ₄	46%(C ₆ H ₆ , C ₇ H ₈ C ₈ H ₁₀)	40	19	[113]
Скользкий, 50 Гц	CH ₄ +H ₂ + Ar	(83-100)% C ₂	18	2.4-7.3	[115]



с катализатором Al_2O_3	Ar				
---	----	--	--	--	--

В таблице C_2 -этан, этилен и ацетилен.

Выполненный анализ работ по плазменному пиролизу метана показал, что минимальные энергозатраты и максимальная степень конверсии метана получены в равновесных условиях - в дуговом разряде постоянного тока (3 эВ/молек. и 90% соответственно). Использование различных типов импульсного разряда для разложения метана (без добавления кислородсодержащих соединений) при возможной реализации неравновесных процессов не дает снижения удельных энергозатрат и повышения степени конверсии. Лучшие результаты получены в импульсном искровом разряде (3.8 эВ/молек. и 28.5% соотв.), но они хуже результатов пиролиза метана в плазме дугового разряда. Основными продуктами разложения метана являются углеводороды C_2 , концентрация ацетилена превышает остальные.

Неравновесный характер воздействия плазмы обнаружен только при воздействии СВЧ-разряда или скользящего дугового разряда на метан, предварительно нагретый до температуры начала термического разложения метана. В этом случае затраты плазменной энергии на разложение метана значительно меньше энергозатрат в равновесных условиях и составляют менее 1 эВ/молек.

4. 4. Парциальное окисление метана

В настоящее время основная масса природного газа перерабатывается в синтетическое жидкое топливо по методу Фишера – Тропша, который был разработан в 1923 г. При получении жидкого топлива на его основе разнообразные соединения углерода (природный газ, каменный и бурый уголь, тяжелые фракции нефти, отходы деревообработки) конвертируют в синтез-газ (смесь CO и H_2), а затем он превращается в синтетическую «сырую нефть». Это – смесь углеводородов, которая при последующей переработке разделяется на различные виды экологически чистого топлива, свободного от примесей соединений серы и азота.

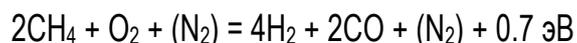
В качестве критических точек технологии производства синтетического жидкого топлива, требующих поиска прорывных технологических решений, можно отметить следующее:

- высокие капитальные затраты и эксплуатационные расходы стадии получения синтез-газа;
- проблема метанообразования в процессе Фишера-Тропша;
- проблема селективности катализатора по целевому продукту.

Стоимость установки для получения синтез-газа составляет около 60% суммарной стоимости завода по переработке природного газа. Поэтому во всем мире главной целью технологов, занимающихся конверсией газа в жидкое топливо, было и остается снижение себестоимости этих установок и повышение эффективности конверсии природного газа в синтез-газ заданного состава.



При протекании реакции парциального окисления метана выделяется энергия и получение синтез-газа можно проводить без дополнительного подвода энергии:



Но при отсутствии внешнего воздействия процесс парциального окисления метана протекает при температуре выше 450⁰С и давлении выше 7.5 МПа. Обеспечение таких условий требует больших затрат энергии на нагрев и повышение давления, при этом полный баланс энергии все равно будет отрицательным. Кроме того, при содержании кислорода в исходной смеси газов выше 10% скорость реакции парциального окисления резко падает, что ограничивает степень конверсии сырья за один проход реакционной зоны.

Процесс окисления метана представляет собой цепной вырожденно-разветвленный процесс, он достаточно хорошо изучен в равновесных условиях и описан в монографиях Штерна В.Я. [43] и Арутюнова В.С. [116]. Использование низкотемпературной плазмы при парциальном окислении метана перспективно, прежде всего, для инициирования цепного процесса в неравновесной области.

Перспективные для промышленного внедрения данные получены при исследовании парциального окисления метана в дуговом разряде разного типа. При высокой производительности процесс конверсии не требует больших энергозатрат. Парциальное окисление метана в дуговом разряде исследовали авторы работы [117]. На Рис. 108 приведена схема плазмохимического реактора с контролируемым (controlled) дуговым разрядом.

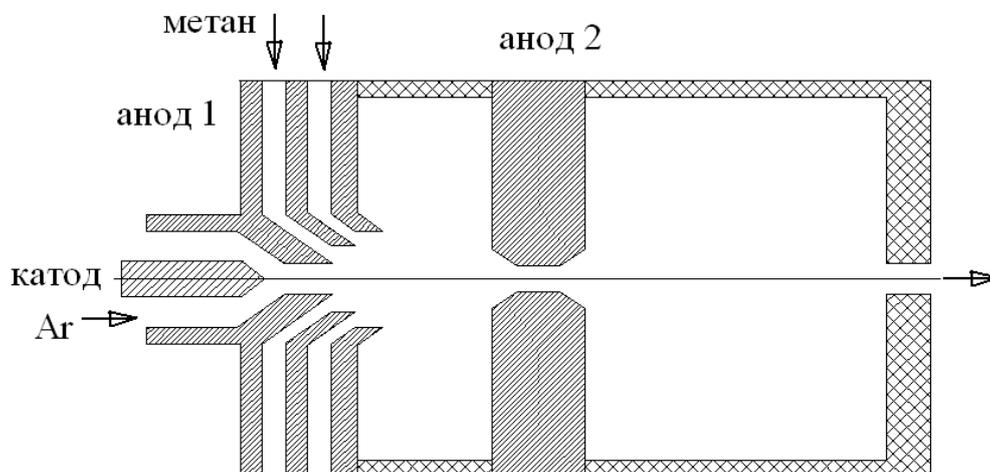


Рис. 108. Схема двухэлектродного дугового реактора.

Особенностью конструкции является использование двух независимых источников постоянного тока - 2 кВт для формирования дуги и 10 кВт для проведения плазмохимического процесса. Энергозатраты на конверсию метана в стехиометрической смеси с кислородом составили 1 эВ/молек.



Низкие энергозатраты получены при конверсии метана в смеси с кислородом ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1\div 2$) в плазмохимическом реакторе с вращающимся дуговым (*rotating arc*) разрядом (2 кВт, 5-20 кГц) [118]. Расход газа 15-30 л/сек. На Рис. 109 показаны схемы двух вариантов плазмохимического реактора, отличающихся длиной плазменного канала.

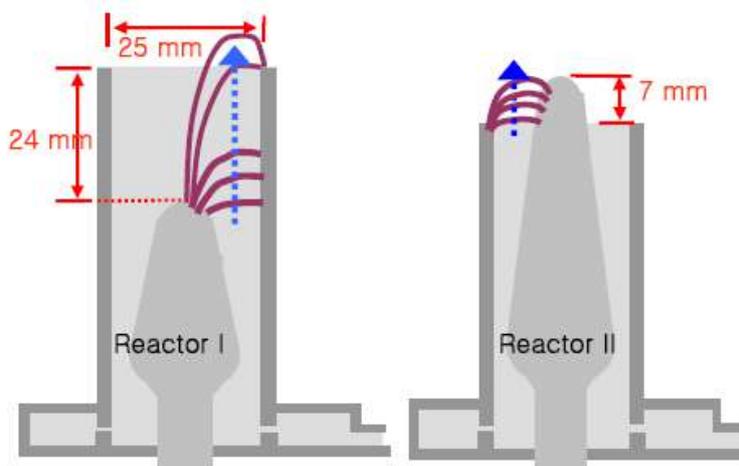


Рис. 109. Схемы плазмохимического реактора с вращающимся дуговым разрядом.

На Рис. 110 приведены результаты исследования процесса конверсии.

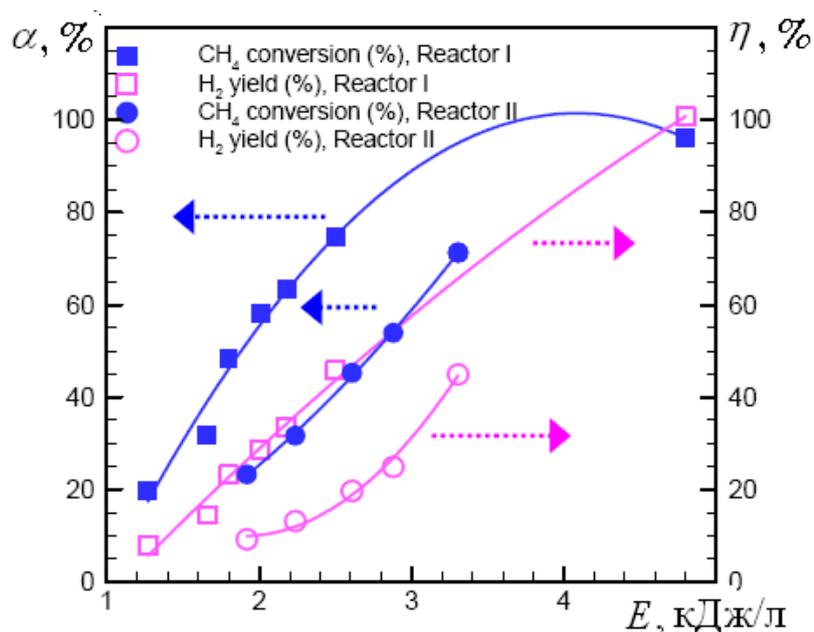


Рис. 110. Зависимость степени конверсии метана α и содержания водорода η в продуктах конверсии от энергозатраты разряда.

При увеличении энергозатраты разряда в газ с 2.6 до 4.8 кДж/л (0.6-1.1 эВ/молек.) энергозатраты на конверсию метана возросли с 1.6 до 2.2 эВ/молек. Авторы отмечают высокий выход водорода и низкие энергозатраты на его синтез, не превышающие 2.3 эВ/молек.



Аналогичные результаты получены при парциальном окислении метана в смеси с воздухом в вихревом скользящем дуговом разряде (10 кВ, 15-20 кГц) (vortex gliding arc) разряде [119]. На Рис. 111 показан плазмохимический реактор, а в таблице 5 приведен состав продуктов конверсии метана.



Рис. 111. Плазмохимический реактор с вихревым скользящим дуговым разрядом.

Таблица 19. Состав продуктов конверсии

Концентрация метана, %	Продукты парциального окисления метана, ×0.1 ммоль/л				
	H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
20	3.89	3.52	0.91	0.2	0.09
25	2.59	1.85	0.32	0.17	0.08
30	2.09	1.22	0	0.18	0.03
35	2.11	1.06	0	0.24	0
40	2.09	0.88	0	0.27	0
44.4	1.98	0.74	0	0.32	0

При увеличении концентрации метана в исходной смеси от 20 до 44% энергозатраты на его конверсию возросли с 1.4 до 5 эВ/молек.

Во второй главе приведены данные парциального окисления метана в двух типах СВЧ-разряда при реализации цепного процесса. Энергозатраты разряда составили 0.25 эВ/молек. при степени конверсии метана 70% и возрастали до 0.5 эВ/молек при увеличении степени конверсии до 100 %. Предварительный нагрев смеси газов позволил значительно увеличить длину цепи реакции окисления и при внешнем иницировании цепного процесса существенно увеличить степень конверсии метана при данной температуре.

Конверсия метана в смеси с кислородом (CH₄:O₂=2) под действием низкоэнергетичного непрерывного электронного пучка (14 кэВ) требует значительно больших затрат энергии [120]. На Рис. 112 показана схема плазмохимического реактора.



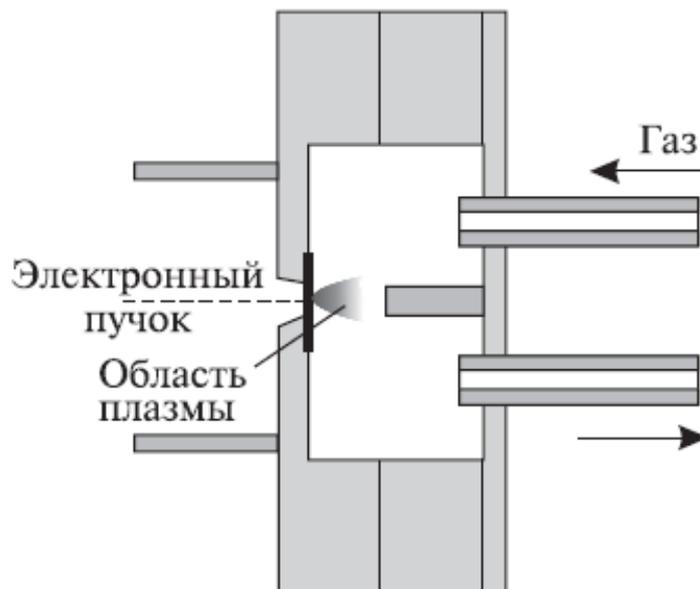


Рис. 112. Плазмохимический реактор [120].

Максимальная степень конверсии метана составила 6% при затратах энергии на получение водорода 2 МДж/моль H_2 (21 эВ/молек). При степени конверсии метана 4%, скорости потока газа 5 см³/мин энергозатраты на конверсию метана были равны 19 эВ/молек. Основные продукты конверсии - CO_2 , CO и H_2 . Парциальное окисление метана под действием электронного пучка, в отличие от паровой и углекислотной конверсии метана в тех же условиях, обеспечивает высокий выход метанола (18% от объема продуктов конверсии).

При воздействии импульсного электронного пучка (350-450 кэВ, 10 кА, 80 нс) реализован неравновесный режим парциального окисления метана в смеси с кислородом и водородом, суммарное давление 350-500 Тор [121]. Исследования выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500. Процесс неполного окисления метана эффективно протекал при высокой концентрации кислорода (выше 30%) в исходной смеси. На Рис. 113 приведены зависимости от исходного парциального давления метана площади пиков масс-спектрограмм основных продуктов разложения метана. Выполненные исследования показали, что при увеличении исходного парциального давления метана в смеси газов $H_2+O_2+CH_4$ и постоянном давлении кислорода в конечных продуктах возрастает доля монооксида углерода и водорода. Энергозатраты электронного пучка на конверсию метана не превышали 0.05 эВ/молек. При воздействии импульсного электронного пучка происходило полное разложение метана за один импульс.

Конверсия метана в смеси с кислородом в микроплазменном реакторе при атмосферном давлении обеспечивает синтез сложных соединений [122].



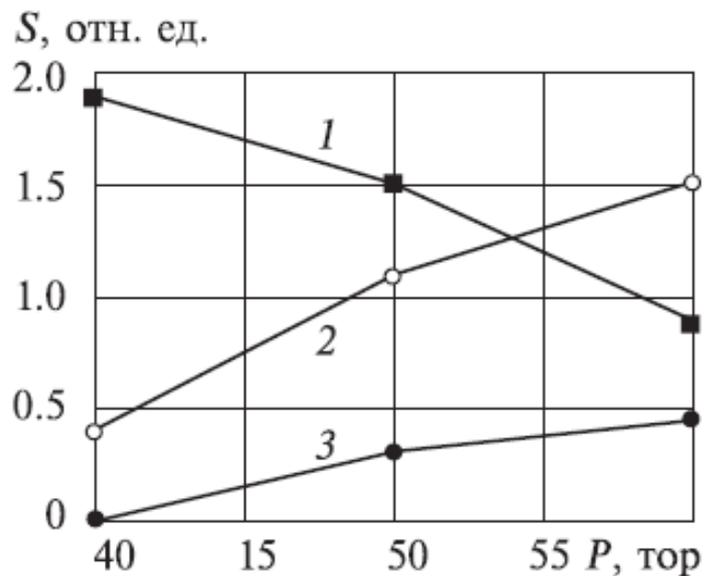


Рис. 113. Зависимость от исходного давления метана площади пиков CO_2 (1), CO (2) и H_2 (3) масс-спектра смеси газов после воздействия импульсного электронного пучка. Значения площади пика водорода увеличены в 10 раз.

В табл. 20 приведены состав продуктов конверсии метана при разном содержании кислорода в исходной смеси.

Таблица 20.

CH_4/O_2	Степень конверсии CH_4	Энергозатраты эВ/молек. CH_4	Содержание продуктов, относительные единицы						
			CO	CO_2	C_2	CH_3OH	CH_2O_2	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	CH_2O
1	23	6-8	38	12	3	9	38	-	-
2	27	5-7		7	3.5	14	49.5	7	-
5	14	10-13	21	8	8.5	12.5	46	10	3

На Рис. 114 показана схема реактора.



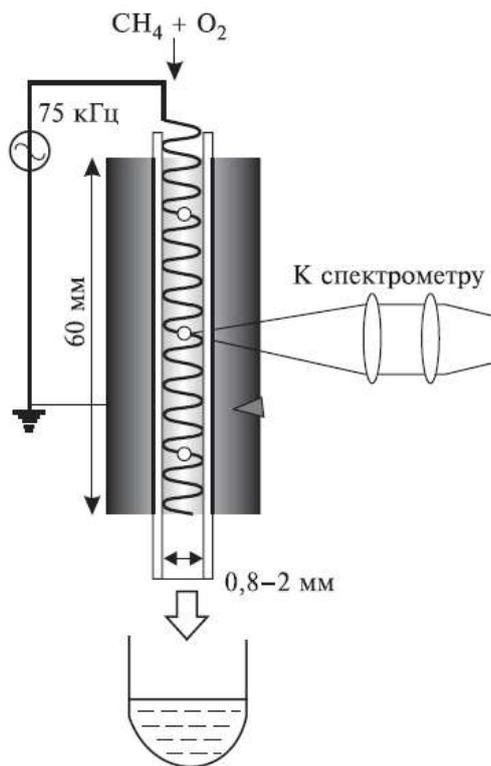


Рис. 114. Микроплазменный реактор [122].

Для предотвращения воспламенения смеси газов внутренний диаметр реактора не превышал 2 мм. Скорость подачи газов 30 см³/мин., мощность разряда 3-4 Вт, температура стенок реактора 80°C. Малый внутренний диаметр реактора предотвращал значительный нагрев газа и, как указывают авторы, обеспечивал неравновесный характер процесса конверсии метана. Но высокие энергозатраты на разложение метана, превышающие 5 эВ/молек., указывают на нецепной характер процесса конверсии.

Конверсия метана в смеси с кислородом или воздухом в барьерном разряде (20 кВ, 30 кГц) с целью синтеза метанола требует значительных энергозатрат [123]. На Рис. 115 приведены зависимости степени конверсии и выхода метанола от содержания кислорода в смеси. Энерговклад разряда в смесь газов составлял 3.3 кВт·час/м³. Максимальный выход метанола, равный 3%, получен при селективности 22%, степени конверсии 14% и энергокладе разряда в смесь газов 6.7 кВт·час/м³. Это соответствует энергозатратам на разложение метана 40 эВ/молек. При добавлении азота в смесь метана и кислорода максимальный выход метанола снизился до 2% при степени конверсии метана 15% и энергокладе барьерного разряда в смесь газов 3.3 кВт·час/м³. Энергозатраты на разложение метана при этом составили 20 эВ/молек.



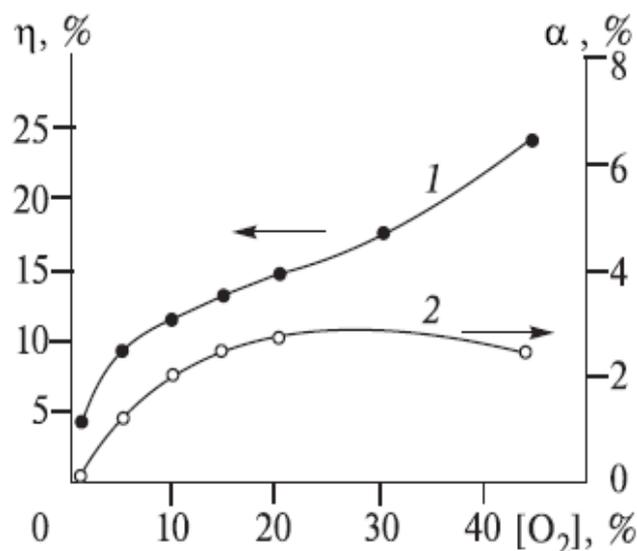


Рис. 115. Зависимость степени конверсии метана η (1) и выхода метанола α (2) от содержания кислорода в исходной смеси газов. Давление 1 атм., температура стенок реактора 80°C , мощность разряда 200 Вт, скорость потока газов 1 л/мин.

В работе [123] выполнено также моделирование конверсии метана в смеси с кислородом или воздухом в условиях термодинамического равновесия. Показано, что для экспериментальных условий барьерного разряда максимальный выход метанола составляет 23%. Авторы отмечают, что барьерный разряд обеспечивает неравновесный характер процесса парциального окисления метана. Однако высокие затраты энергии на разложение метана и очень низкий выход метанола указывает на низкую эффективность неравновесных процессов в плазме барьерного разряда.

4.5. Использование катализаторов при парциальном окислении метана в низкотемпературной плазме

Выполненные экспериментальные исследования показали, что совместное действие низкотемпературной плазмы и катализатора существенно меняет состав продуктов парциального окисления метана. В работе [124] представлены результаты исследования конверсии смеси метана с кислородом (4:1) в метанол в плазме барьерного разряда. Для повышения эффективности конверсии метана использовали катализатор CZA (гранулы медь-цинк-алюминий, общий вес 0.5 г, без дополнительного нагрева), расположенный в конце реактора. На Рис. 116 показана схема установки.



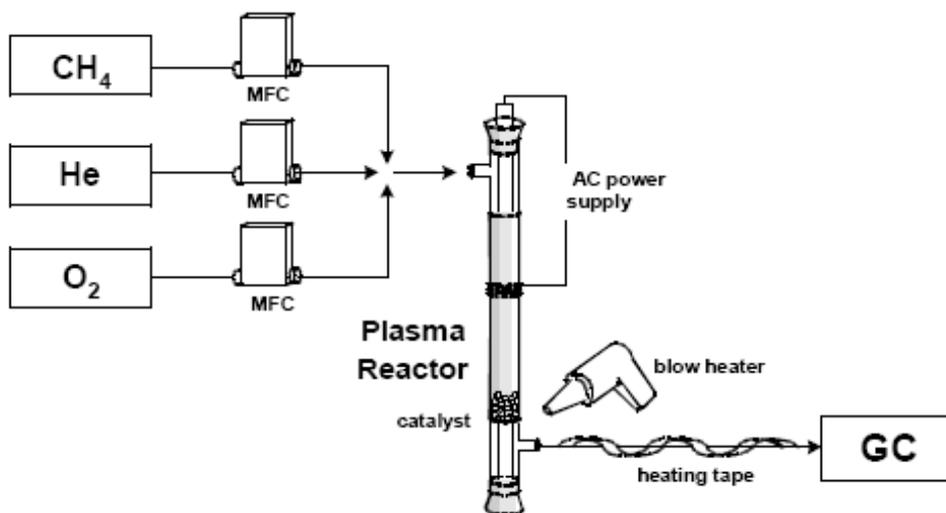


Рис. 116. Экспериментальная установка конверсии метана.

Источник питания генератор переменного напряжения (10 кВ, ток 0.1 А). На Рис. 117 показаны зависимости степени конверсии метана и содержания метанола от энергозатрат. При отсутствии катализатора основные продукты парциального окисления метана в барьерном разряде - CO, CO₂ и H₂, содержание метанола не превышало 11%. Использование катализатора увеличило в 2 раза выход метанола. Процесс синтеза проходил в 2 стадии – получение синтез-газа в низкотемпературной плазме и последующее образование метанола на катализаторе. При потребляемой мощности разряда 50 Вт, степени конверсии метана 28-33% и скорости подачи смеси газов 30 мл/мин энергозатраты на конверсию метана составили 88-100 эВ/молек. Добавки в катализатор различных металлов позволяют увеличить селективность выхода метанола [124], см. Рис. 118.

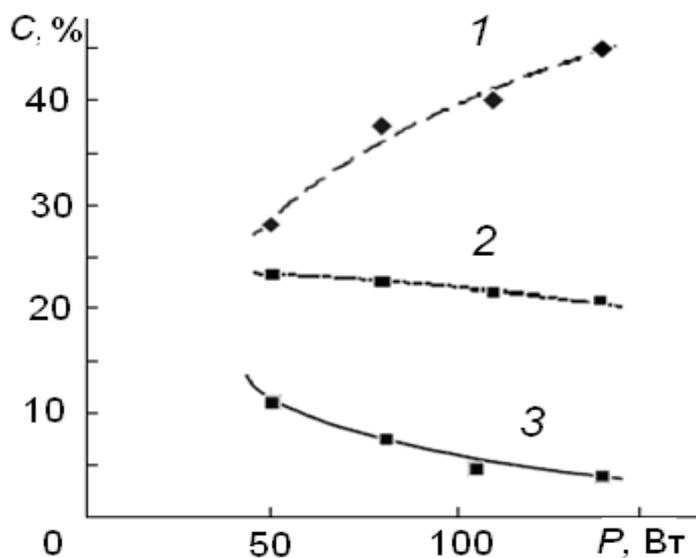


Рис. 117. Влияние мощности разряда на степень конверсии метана (1), содержание метанола в продуктах при использовании катализатора (2) и без катализатора (3).



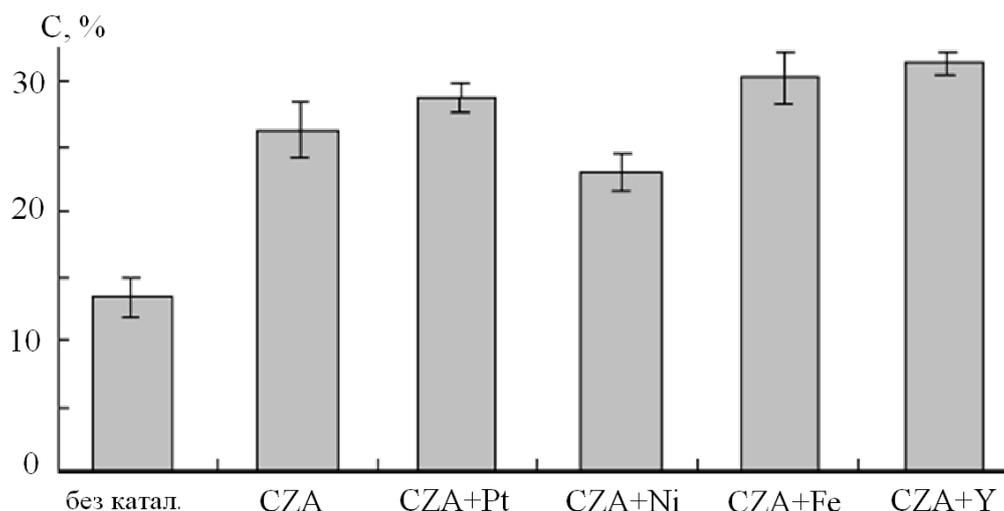


Рис. 118. Содержание метанола в продуктах плазмохимической конверсии смеси CH_4+O_2 при использовании разных катализаторов.

Значительное увеличение выхода метанола при конверсии смеси метана и кислорода в барьерном разряде (см. Рис. 116) при использовании YSZ-катализатора (итрий+цирконий) с добавлением других металлов получено в работе [125]. Добавка 0.5 г YSZ-катализатора увеличило выход метанола с 11 до 19%. На Рис. 119 показаны результаты варьирования состава катализатора. При скорости подачи смеси газов $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, мощности разряда 80 Вт, отношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 5$ получена степень конверсии 50%, что соответствует энергозатратам 88 эВ/молекулу метана.

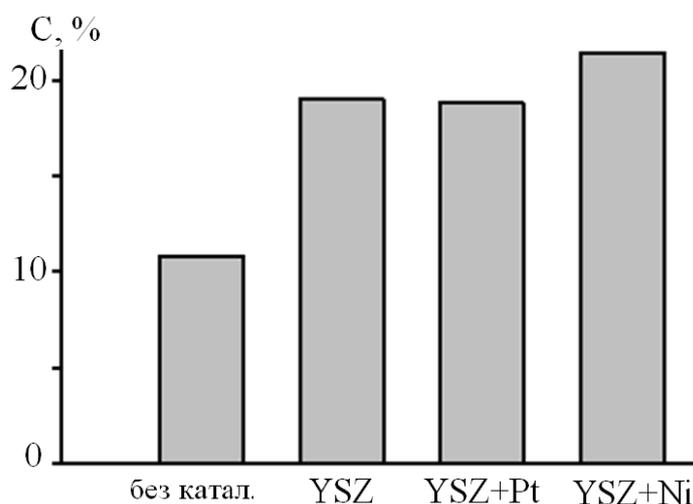


Рис. 119. Содержание метанола в продуктах плазмохимической конверсии при использовании разных катализаторов.

Предварительная обработка катализатора (Ni на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в плазме тлеющего разряда [126] или в диэлектрическом барьерном разряде [127] повышает степень парциального окисления метана на 3-5% и селективность по H_2 и CO до 97%.



В таблице 21 сопоставлены результаты исследования парциального окисления метана в различных разрядах.

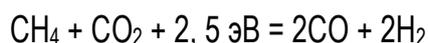
Таблица 21. Парциальное окисление метана в плазме

Тип разряда	Исходная смесь	Основные продукты	Степень конверсии, %	Энергозатраты, эВ/молек	
Дуговой постоянного тока, 10 кВт	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{Ar}$	$\text{CO} + \text{H}_2$		1	[117]
Вращающийся дуговой, 2 кВт, 5-20 кГц	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	50-60% H_2	80	1.6 - 2.2	[118]
Вихревой вращающийся дуговой	CH_4 + воздух	$\text{H}_2/\text{CO} = 1.1 - 2.7$	30	1.4 - 5	[119]
СВЧ-разряд	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	$\text{CO} + \text{H}_2$	90	0.5	
Барьерный разряд 75 кГц	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	CO , CH_3OH , CH_2O_2	14-27	5-13	[122]
Барьерный разряд 20 кГц	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	22% CH_3OH	24	11	[123]
Барьерный разряд + катализатор $\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Al}$	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	30-35 % CH_3OH	28-33	88-100	[124]
Барьерный разряд + катализатор $\text{Yt} + \text{Zr}$	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	20-23 % CH_3OH	50	88	[125]

Наибольший выход синтез-газа при малых энергозатратах получен в дуговых разрядах различного типа. Важно отметить, что дуговые разряды обеспечивают самую высокую производительность конверсии метана на единицу объема реактора и не требуют сложного генератора напряжения. Использование комбинированных реакторов (плазма + катализатор) позволяет управлять составом продуктов, в частности повысить селективность выхода метанола с 3 до 35%.

4. 6. Углекислотная конверсия метана

Конверсия метана в смеси с углекислым газом рассматривается многими исследователями как альтернативный способ утилизации CO_2 для снижения парникового эффекта и одновременного синтеза полезных продуктов. В равновесных условиях реакция углекислотной конверсии



осуществляется при использовании катализатора (Ni) при температуре 850 °С и давлении 2-3 МПа.



Плазмохимическая конверсия метана в контролируемом дуговом разряде при добавлении углекислого газа в исходную смесь исследовали авторы работы [117]. Схема реактора показана на Рис. 108. При конверсии смеси метана с CO_2 при атмосферном давлении энергозатраты на разложение составили 15 эВ/молек. метана. Использование новой конструкции реактора со скользящим дуговым разрядом постоянного тока позволило значительно сократить энергозатраты на углекислотную конверсию метана [117]. На Рис. 120 показана схема трехэлектродного трехфазного реактора. Разряд загорается между электродами, которые расположены под углом 120° друг к другу, в месте минимального зазора, перемещается вдоль электродов под действием потока газа и обрывается. Среднее напряжение 480 В, средний ток разряда 20 А. При конверсии смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ атмосферного давления при комнатной температуре, расходе газа 1.8-4.7 м³/час, основными продуктами были водород, СО и вода. При увеличении содержания метана в исходной смеси с 30 до 65% энергозатраты на разложение метана увеличились с 1.5 до 3.3 эВ/молек.

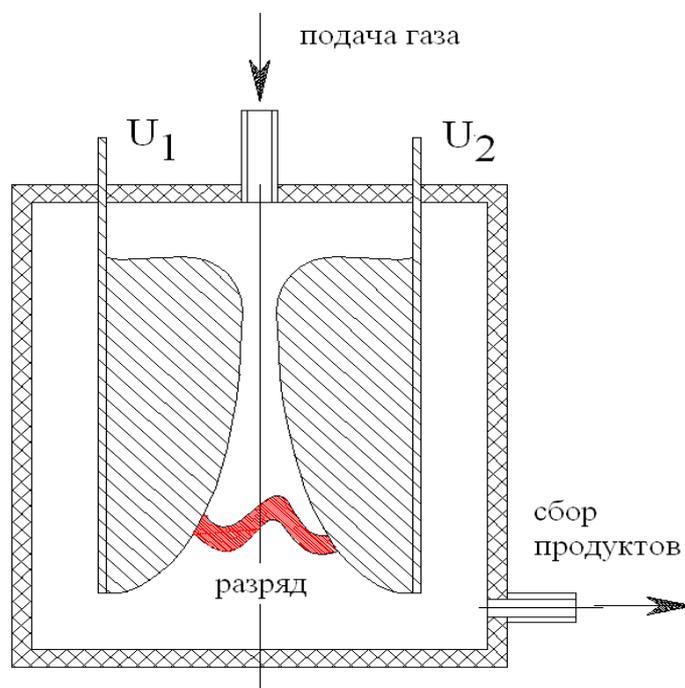


Рис. 120. Плазмохимический реактор со скользящим разрядом и схема разряда.

В работах [128, 129] представлены результаты исследования углекислотной конверсии природного газа в скользящем дуговом (gliding arc) разряде переменного тока. На Рис. 121 представлена схема экспериментального стенда.



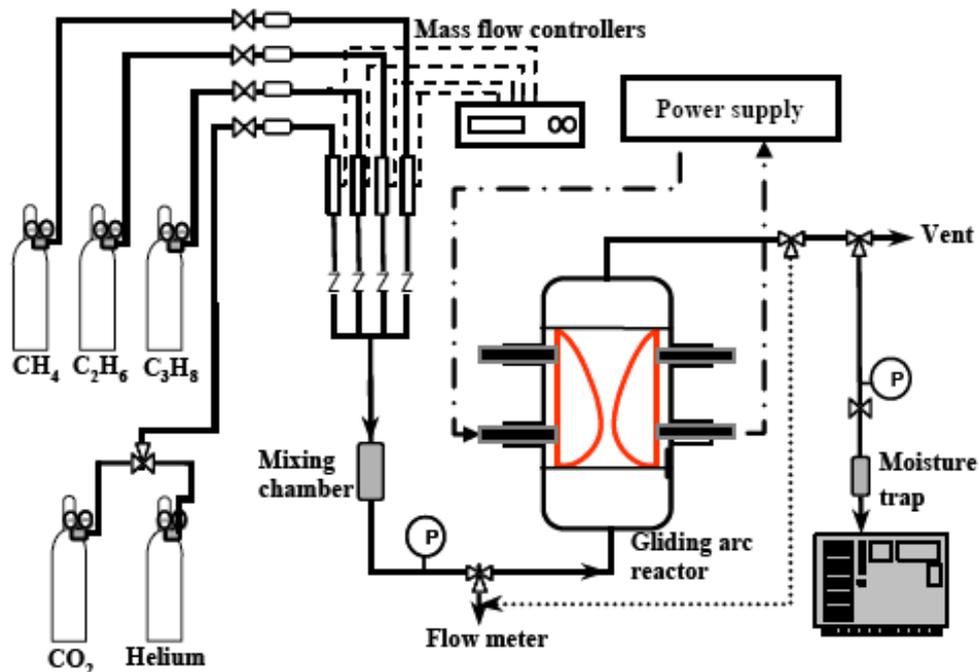


Рис. 121. Экспериментальный стенд

Выполнены исследования конверсии метана и смесей $\text{CH}_4:\text{He}$ (70:30), $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_6:\text{He}$ (70:5:25), $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_6:\text{C}_3\text{H}_8:\text{He}$ (70:5:5:20) и $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_6:\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2$ (70:5:5:20). На Рис. 122 приведены данные по энергозатратам процесса конверсии.

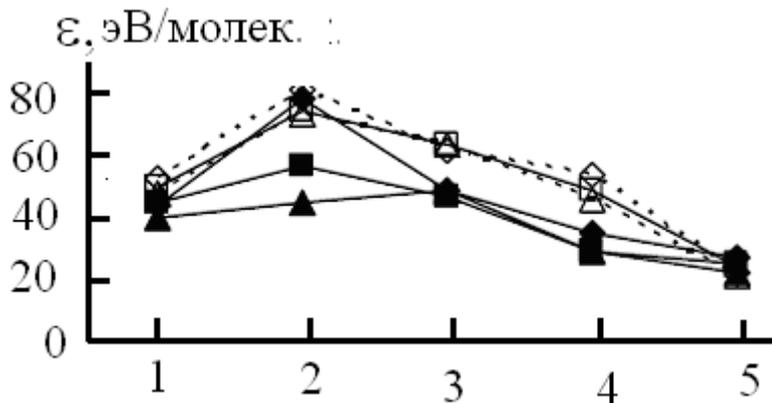


Рис. 122. Энергозатраты на разложение исходных молекул (линии) и синтез водорода (пунктир) для разных смесей газов: 1- CH_4 , 2- CH_4+He , 3- $\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6+\text{He}$, 4- $\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8+\text{He}$, 5- $\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8+\text{CO}_2$. Скорость потока смеси газов:◆-100, ■-125, ▲ -150 мл/мин.

Для смеси $\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8+\text{CO}_2+\text{He}$ получен выход водорода 35% и углеводородов C_2 42% при 8% конверсии исходной смеси газов. При оптимальных параметрах генератора напряжения (16.5 кВ, 300 Гц) энергозатраты на разложение исходных газов составили 19.4 эВ/молек. и энергозатраты на синтез водорода 32 эВ/молек.



Углекислотная конверсия метана в дуговом разряде (transferred arc and gliding arc) исследовалась авторами работы [130]. При увеличении отношения CO_2/CH_4 от 0.5 до 2 концентрация водорода в продуктах уменьшалась от 48 до 22%, что указывает на возможность регулирования соотношения H_2/CO в широких пределах. Моделирование процесса для термодинамически равновесных условий ($T=2000\text{ K}$) показало хорошее соответствие с экспериментом. Энергозатраты на получение водорода составили 4.6-4.8 эВ/молек. для разных конструкций реактора.

Конверсия метана в смеси с углекислым газом ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$) в плазме барьерного разряда коаксиальной конструкции при атмосферном давлении требует больших энергозатрат [131, 132]. Выполненные исследования зависимости степени конверсии метана от амплитуды импульсов напряжения, частоты следования и формы импульсов (однополярные и двухполярные импульсы, 4-12 кВ, 0.4-2 кГц) показали, что степень конверсии метана зависит только от удельного энерговыклада разряда и изменение энерговыклада за счет изменения напряжения (импульсная мощность) и частоты следования импульсов (средняя мощность) одинаково влияет на конверсию. В таблице 22 приведен состав продуктов конверсии.

Таблица 22.

Напряжение, кВ	Селективность продуктов, %							H_2/CO	Мощность разряда, Вт
	CO	C_2H_2	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	Σ		
2.5	68.2		21.3	0.2	1.9	7.8	105	1.01	48
3.0	65.6	6.0 2.0	21.1	0.2	5.2	3.6	97.7	1.06	67
4.0	57.4	0.6 0.7	14.2	0.2	6.3	3.0	81.7	1.06	87
5.0	56.7		11.6	0.3	5.9	3.6	78.8	1.07	137

На Рис. 123 приведены зависимости степени конверсии CH_4 и CO_2 от величины энерговыклада барьерного разряда в смесь газов [131]. Экспериментально получено, что при изменении энерговыклада разряда от 16 Дж/см³ до 70 Дж/см³ степень конверсии метана при двухполярной форме импульса увеличилась с 9.8 до 22.8%. Энергозатраты на конверсию метана увеличились при этом от 38 до 70 эВ/молек.



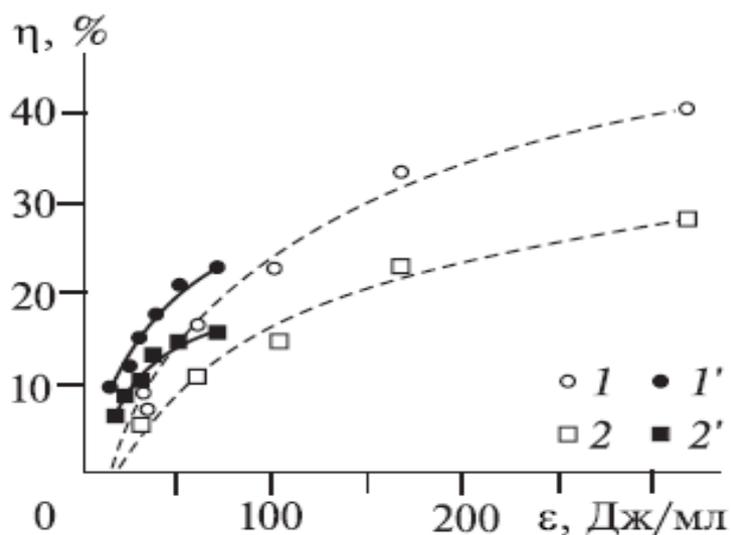


Рис. 123. Зависимость степени конверсии метана (○, ●) и углекислого газа (□, ■) при разложении в плазме барьерного разряда смеси CH_4 и CO_2 . ○ – разложение метана при однополярной форме импульса, ● – разложение метана при двуполярной форме импульса [23].

В работе [132] выполнено сравнение эффективности конверсии метана в смеси с углекислым газом в плазме барьерного разряда при использовании высоковольтного генератора переменного напряжения (10 кВ, 2-20 кГц) и импульсного генератора (10 кВ, 2-40 кГц). Биполярный генератор обеспечивал более эффективную конверсию метана. Селективность синтеза СО составляла 55-68% при отношении $\text{H}_2/\text{CO} = 1.03 - 1.06$. На Рис. 124 приведены зависимости степени конверсии метана от энерговклада разряда.

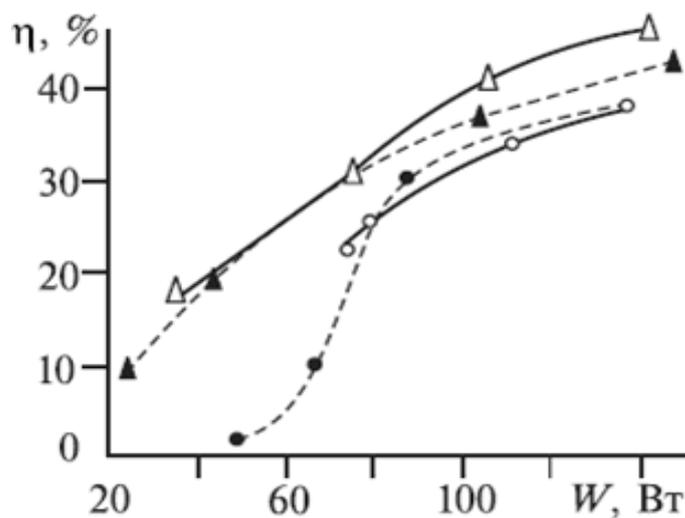


Рис. 124. Зависимость степени конверсии метана η в смеси с углекислым газом в плазме барьерного разряда от мощности разряда W : ● – переменное напряжение, изменение напряжения; ○ – переменное напряжение, изменение частоты; ▼ – импульсное напряжение, изменение напряжения; Δ – импульсное напряжение, изменение частоты.



При разложении метана в смеси с углекислым газом в плазме импульсного барьерного разряда при мощности разряда 40 Вт степень конверсии составила 25%. При скорости протока смеси газов 30 см³/мин это соответствует затратам энергии на разложение метана 73 эВ/молек. С увеличением мощности барьерного разряда до 140 Вт возрастает и степень конверсии 65%, но энергозатраты при этом составляют 100 эВ/молек. Авторы отмечают, что барьерный разряд позволяет существенно сократить затраты энергии по сравнению с термической углекислотной конверсией метана за счет снижения температуры процесса конверсии. Но полученные энергозатраты значительно больше затрат на равновесную углекислотную конверсию метана.

Результаты исследования углекислотной конверсии метана в плазме барьерного разряда изложены в [133]. Использовался разряд с амплитудой импульсов напряжения 20 кВ, частотой следования 30 кГц при температуре смеси 150 °С (см. Рис. 125).

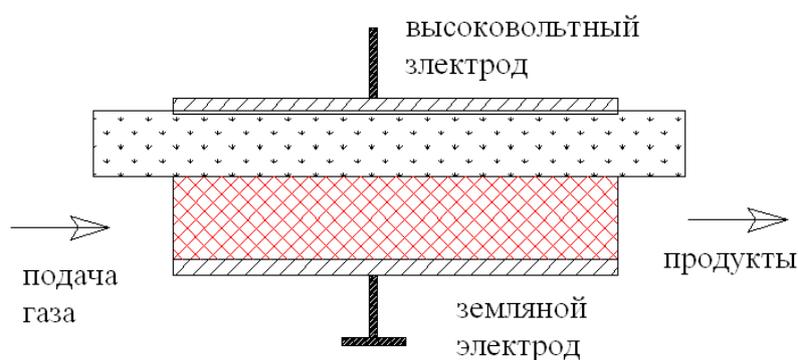


Рис. 125. Схема плазмохимического реактора с барьерным разрядом.

Выполнены исследования влияния энерговклада разряда, состава смеси и давления на степень конверсии метана и состав продуктов. На Рис. 126 показана зависимость степени конверсии метана от мощности разряда.

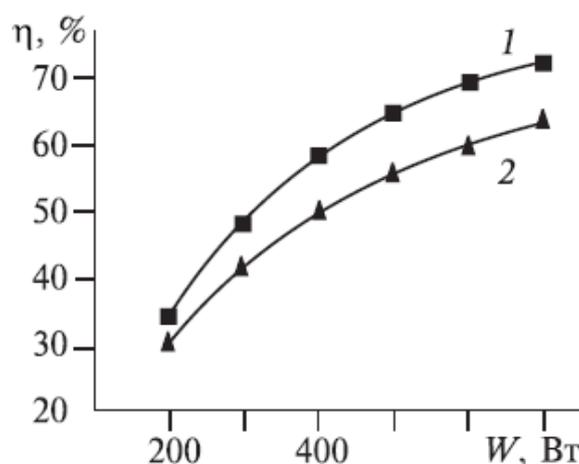


Рис. 126. Зависимость степени конверсии метана (1) и углекислого газа (2) от мощности разряда W. Состав исходных газов $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 2$; скорость протока 150 см³/мин, давление 1 атм [133].



При увеличении мощности, вводимой в газ от разряда, с 200 Вт до 700 Вт степень конверсии метана возрастает с 35% до 75%, но затраты энергии на разложение метана возрастают при этом с 52 до 85 эВ/молек.

Результаты исследований конверсии метана в смеси с углекислым газом ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$) под действием низкоэнергетичного непрерывного пучка электронов (14 кэВ) изложены в [120]. Схема плазмохимического реактора показана на Рис. 112. При мощности, введенной в смесь газов от электронного пучка, равной 0.273 Вт, степень конверсии метана в смеси с углекислым газом составила 5%, что при скорости протока газов в реакторе 5 см³/мин соответствует энергозатратам на конверсию метана 15 эВ/молек. При увеличении мощности пучка до 0.46 Вт степень конверсии увеличилась до 6.6%, также увеличились до 20 эВ/молек. и энергозатраты на конверсию метана.

В работе [134] описано исследование разложения CH_4 в смеси с CO_2 в статических условиях при атмосферном давлении под действием импульсного коронного разряда в интервале температуры 35-170 °С. Показано, что скорость разложения метана увеличивается с ростом температуры. Авторы отмечают, что по предварительным энергетическим оценкам энергозатраты на разложение углеводородов в атмосфере CO_2 могут составить около 85 эВ/молек.

При нагревании исходной смеси газов до 900 °С энергозатраты импульсного коронного разряда на конверсию метана были значительно ниже [135] и не превышали 0.7 эВ/молек., что указывает на цепной механизм конверсии. С учетом предварительного нагрева смеси газов полные затраты энергии на синтез молекулы водорода составили 7.7 эВ.

4.7. Использование катализаторов при углекислотной конверсии метана в низкотемпературной плазме.

В работе [136] приведены результаты исследования разложения метана в смеси с CO_2 в плазме барьерного разряда. Особенностью конструкции используемого реактора является применение платинового внутреннего электрода. Авторы отмечают, что использование платины позволило увеличить селективность получения водорода почти до 100%. Выполнены исследования зависимости степени конверсии и энергозатрат при изменении концентрации смеси CH_4+CO_2 в гелии от 1.1% до 5%. Степень конверсии метана составила 11.9% при величине выхода водорода 1 моль на 1 кВт·час. Соотношение H_2/CO в продуктах конверсии равнялось 1.5. Энергозатраты на разложение метана составили 156 эВ/молек.

В работе [137] приведены результаты исследования конверсии метана в смеси с углекислым газом при совместном действии плазмы барьерного разряда и катализатора (3 мас% Ir, Pd, Re)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). На Рис. 127 показана схема реактора.



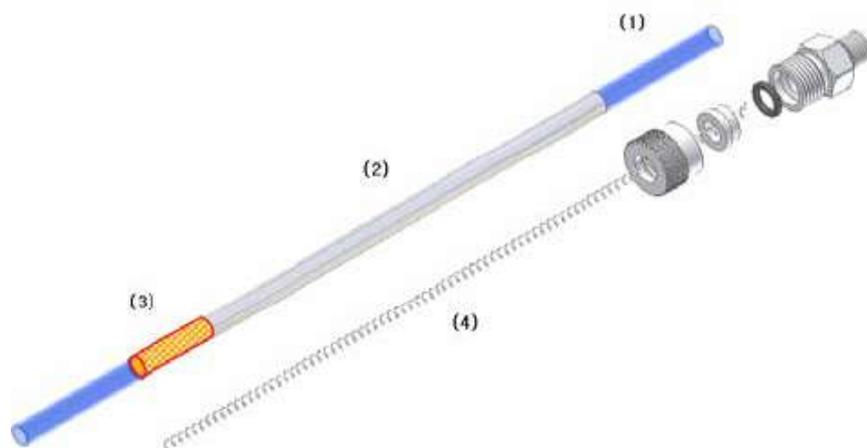


Рис. 127. Схема плазмохимического реактора: 1- кварцевая трубка, 2- металлический внешний электрод, 3- область размещения катализатора, 4- стальная пружина (внутренний электрод).

В таблице 23 сведены данные степени конверсии и содержания продуктов углекислотного реформинга метана в присутствии катализатора.

Таблица 23.

	Напряжение, кВ	Конверсия, %		Селективность, %				
		CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀
без катализатора	2,5	29.65	18.47	0	0	19.04	5.86	0
	3	42.77	22.51	0	0	17.57	8.22	6.19
	3.5	51.93	29.63	0	1.31	13.55	7.96	6.57
3 вес.% Ir/γ-Al ₂ O ₃	2,5	32.78	15.98	0	0	16,93	5.95	0
	3	41.97	20.88	0	0	17.27	8.02	4.83
	3.5	47.67	27.39	0	1 70	14.79	8.30	7.31
3 вес.% Pd/γ-Al ₂ O ₃	2.5	28.84	16.64	0	0	23.38	8.74	0
	3	41.19	24.59	0	1 86	19.44	8.29	7.14
	3.5	48.61	27.45	0	1 97	16.56	8.40	5.78
3 вес.% Re/γ-Al ₂ O ₃	2.5	31.51	19.85	0	0	18.35	7.81	0
	3	43.69	26.51	0	0	15.78	6.84	3.82
	3.5	50.99	30.93	0	1 43	13.96	7.32	5.58

Получено, что основными продуктами являются синтез-газ, этан, пропан и бутан. Использование катализаторов Ir/γ-Al₂O₃ и Pd/γ-Al₂O₃ повышает выход H₂ с 4% до 7% и CO с 2% до 7%.

Авторы работы [138] приводят результаты исследования разложения смеси CH₄+CO₂ в плазме барьерного разряда (25 кГц, 70 °С, атм. давление). Особенностью плазмохимического реактора является применение покрытия из крахмала (starch coating),



используемого для увеличения выхода оксигенатов. Конструкция реактора показана на Рис. 128. Зазор между диэлектриком и земляным электродом равен 1.8 мм.

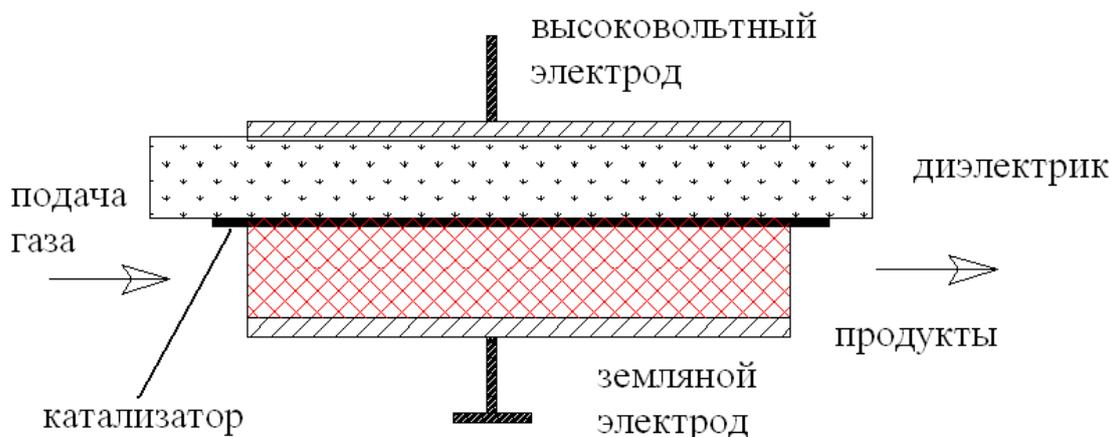


Рис. 128. Схема плазмохимического реактора.

Выполнены исследования зависимости степени конверсии и состава продуктов от парциального содержания метана в исходной смеси и энерговклада разряда. Авторы работы отмечают, что мольное содержание CO в продуктах равнялось мольному содержанию CO₂ в исходной смеси, что указывает на раздельное разложение метана и углекислого газа в разряде. На Рис. 129 приведена зависимость степени конверсии метана от величины энерговклада разряда.

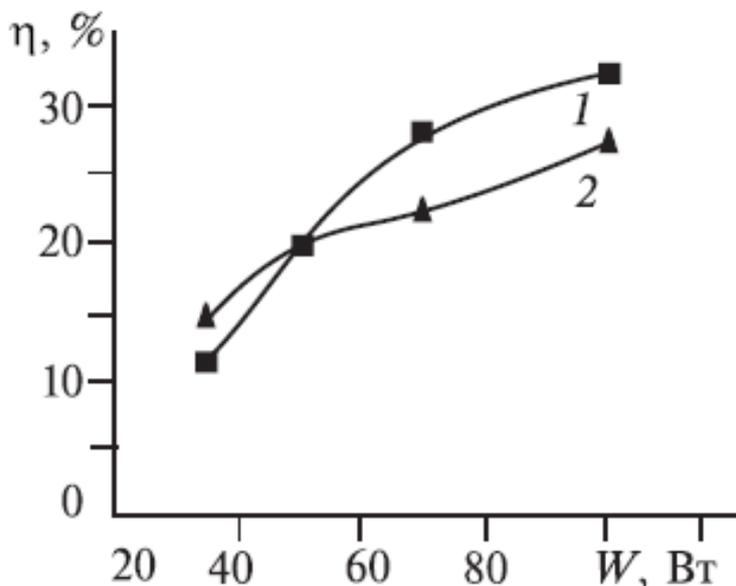


Рис. 129. Зависимость степени конверсии углекислого газа (1) и метана (2) от мощности разряда. Концентрация метана в исходной смеси 70%, скорость потока 1.5 см³/сек [138].

При мощности разряда 35 Вт степень конверсии метана составила 15%, что соответствует энергозатратам на разложение метана 35 эВ/молек. Увеличение мощности разряда до 100 Вт приводит к увеличению степени конверсии до 32%, но энергозатраты



на разложение метана при этом возрастают до 48 эВ/молек. При уменьшении содержания метана в исходной смеси до 26% (мощность разряда 50 Вт) степень конверсии возросла до 48% и энергозатраты на разложения метана составили 16 эВ/молек.

В таблице 24 сопоставлены данные углекислотной конверсии метана в разных разрядах.

Таблица 24. Углекислотная конверсия метана в плазме

Тип разряда	Исходная смесь	Основные продукты	Степень конверсии, %	Энергозатраты, эВ/молек.	
скользящий дуговой пост. тока	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$\text{CO} + \text{H}_2$	нет данных	1.5 - 3.3	[117]
скользящий дуговой переменного тока	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2$	$\text{H}_2 + \text{C}_2$	8	20	[128, 129]
барьерный, 0.4-2 кГц	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$\text{CO} + \text{H}_2$	9.8- 22.8	38 - 70	[131, 132]
барьерный, 2-40 кГц	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$\text{CO} + \text{H}_2$	25- 65	73 -100	[132]
барьерный, 30 кГц	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	35 - 75	52 - 85	[133]
имп. коронный разряд 900°C	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$	16	0.7	[135]
барьерный с катализатором (Ir, Pd, Re)/ γ - Al_2O_3	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_2$	30-50	нет данных	[137]
барьерный с катализатором (крахмал)	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	Формальдегид, метанол	48	16	[138]

Выполненные исследования разложения метана в смеси с углекислым газом показали, что величина затрат энергии значительно превышает энергию С-Н связи и энергию диссоциации молекулы метана. Это указывает на низкую эффективность разложения в неравновесных процессах, реализуемых в плазме. Совместная конверсия метана и углекислого газа в плазме не дает энергетического выигрыша. Наиболее вероятна отдельная конверсия CO_2 в CO , а CH_4 в углеводороды (C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и др.). Большое влияние на состав продуктов процесса конверсии смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ в барьерном разряде оказывает материал электродов, что указывает на высокую каталитическую эффективность электродов.



4.8. Паровая конверсия метана

Паровая конверсия метана обеспечивает максимальный выход водорода на один моль метана, поэтому она перспективна для водородной энергетики и интенсивно исследуется в последние годы. В равновесных условиях паровая конверсия метана идет по реакции



при температуре 1000-1600 °С и давлении $P < 0.5$ МПа.

Результаты исследования конверсии метана в смеси с парами воды при реализации цепного механизма представлены в работе [139]. Эксперименты проводились на СВЧ-плазмотроне, работающий с частотой 915 МГц при мощности до 200 кВт. Разрядная камера плазмотрона выполнена из кварцевой трубы диаметром 110 мм и длиной 860 мм. Перпендикулярно к разрядной камере с двух сторон симметрично подводилось СВЧ-излучение по прямоугольным волноводам сечением 220 мм на 104 мм. Результаты представлены в виде зависимости концентрации водорода от энергозатрат (Рис. 130).

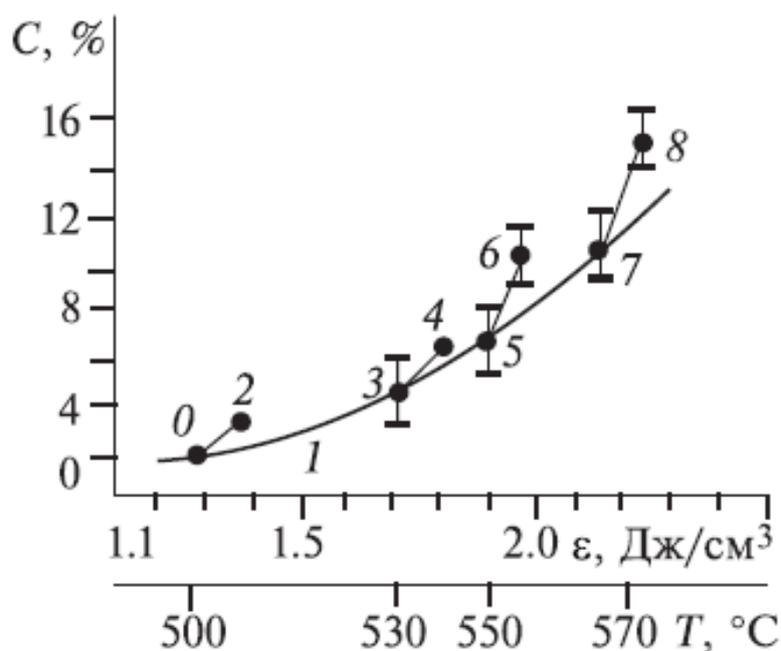


Рис. 130. Зависимость концентрации водорода C_{H_2} в процессе конверсии смеси метана с парами воды от энергозатрат. Кривая 1 — эксперимент с чисто тепловым вводом энергии; точки 2, 4, 6, 8 — эксперимент с разрядом [139].

Эксперименты проведены при температуре предварительного нагрева смеси газов 500-570 °С, отношение мощности разряда к тепловой мощности W_P/W_T равнялось 5-10%, отношение расходов метана и паров воды менялось от 1/1 до 1/2. Газообразными продуктами процесса явился синтез-газ и, частично, диоксид углерода CO_2 . Авторы отмечают, что суммарные энергозатраты процесса уменьшаются на 30-60% при включении разряда, хотя энергия разряда не превышает 5% от тепловой энергии.



Низкие энергозатраты на разложения метана в смеси с водой получены в плазме скользящего (gliding) разряда [140, 141]. Эксперименты выполнены при температуре смеси 150 °С и атмосферном давлении. Особенностью конструкции реактора является использование вращения плазменного канала внешним магнитным полем. На Рис. 131 показана схема реактора.

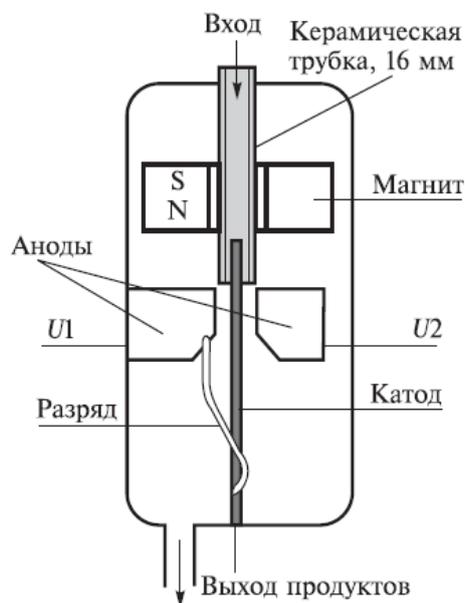


Рис. 131. Схема реактора со скользящим разрядом.

Отношение H_2/CO в продуктах паровой конверсии составляло 5.5 и при добавлении в исходную смесь 5% кислорода увеличивалось до 10. При мощности разряда 1 кВт, скорости подачи смеси газов 30 л/мин и соотношении $CH_4/H_2O = 0.67$ получена степень конверсии 50%. Удельные энергозатраты на разложение метана при этом составили 0.92 эВ/молек. На Рис. 132 приведены данные энергозатрат на синтез водорода.

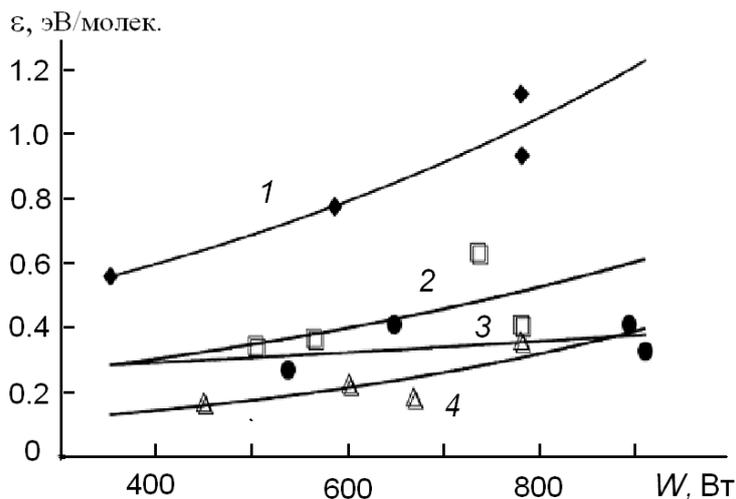


Рис. 132. Зависимость энергозатрат на синтез водорода от мощности разряда при содержании метана 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80% (4).



При уменьшении содержания метана в исходной смеси с 80 до 20% энергозатраты на синтез водорода возрастали с 0.2 до 1.1 эВ/молек. Основными продуктами конверсии был водород H_2 (55%) и окись углерода (10%), содержание CO_2 и C_2H_2 не превышало 1%.

При паровой конверсии метана в плазме скользящего вращающегося (gliding turning) разряда получены также низкие энергозатраты плазмы [142, 143]. Реактор состоит из внутреннего конического и внешних цилиндрических металлических электродов. Схема реактора представлена на Рис. 133. При $CH_4/H_2O = 0.2$ получена степень конверсии метана, равная 44% с энергозатратами на конверсию метана 2.6 эВ/молек.

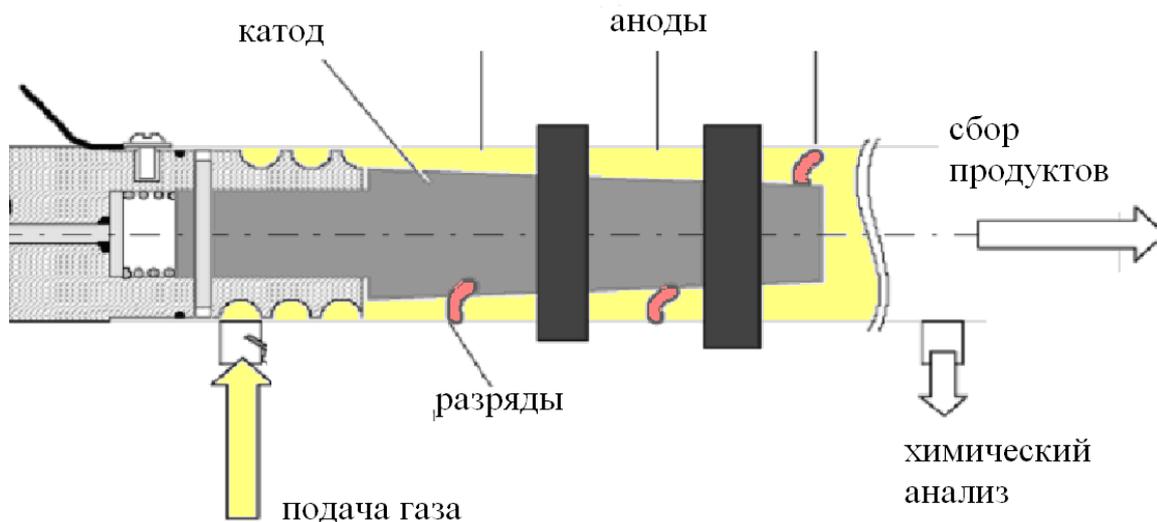


Рис. 133. Схема плазмохимического реактора со скользящим дуговым разрядом.

Конверсия метана в смеси с водой в плазме искрового разряда исследовалась в работе [144]. На Рис. 134 показана схема используемого реактора, эксперименты выполнялись при температуре смеси 100 °С и атмосферном давлении.

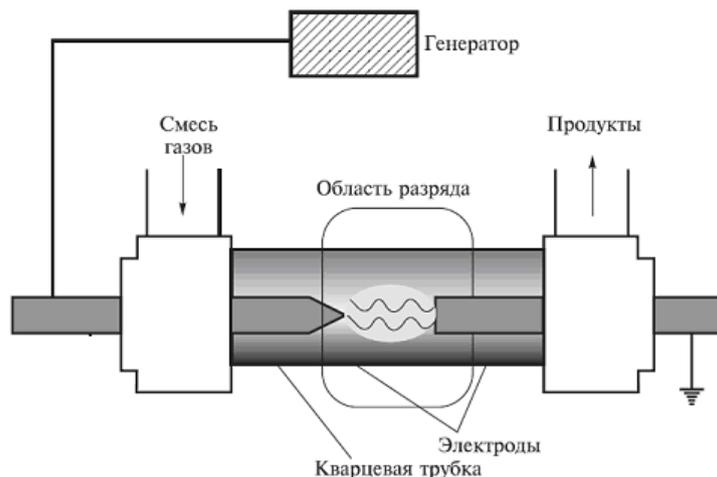


Рис. 134. Схема реактора.



Выполнены исследования зависимости степени конверсии и состава продуктов от частоты следования импульсов (20-300 Гц) и парциального состава исходной смеси. На Рис. 135 приведены зависимости степени конверсии метана и относительной концентрации продуктов конверсии от частоты импульсов разряда.

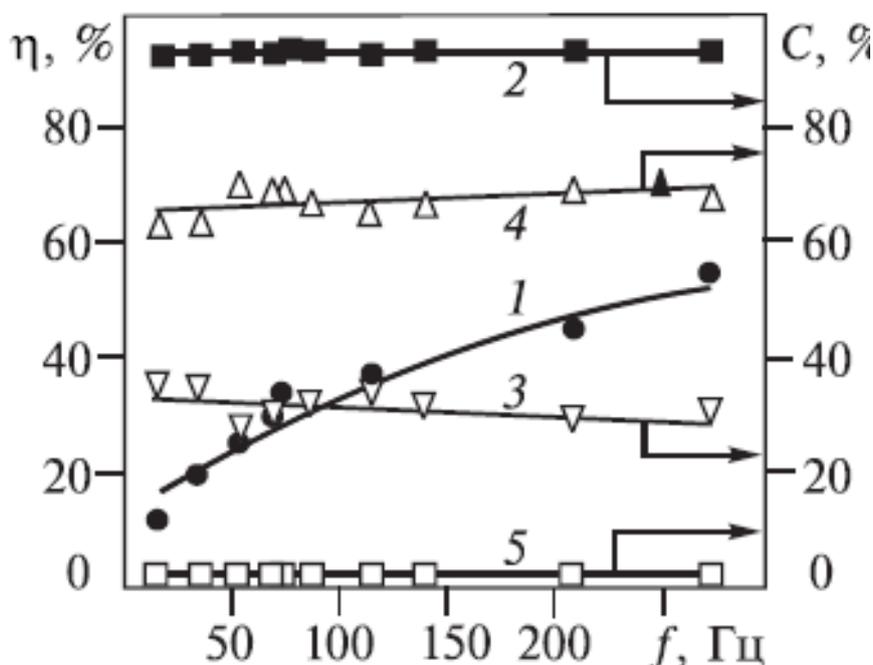


Рис. 135. Зависимость от частоты следования импульсов f степени конверсии метана в смеси с водой η (●), содержания водорода (■), CO (◊), углеводородов C_2 (Δ) и CO_2 (□). Скорость потока метана $10 \text{ см}^3/\text{мин}$, отношение $H_2O/CH_4 = 1/1$.

При 55% конверсии метана, мощности разряда 2.1 Вт, скорости потока смеси метана $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ энергозатраты на конверсию метана составили 5.3 эВ/молек. Отличительной особенностью паровой конверсии метана в плазме импульсного разряда, отмеченной в [144], является отношение H_2/CO , равное 4-4.5. Это превышает величину, характерную для паровой конверсии в равновесных условиях ($H_2/CO = 3$). Скорость получения водорода составила 0.4 ммоль/мин при мощности разряда 2.1 Вт, что соответствует затратам энергии на получение H_2 3.2 эВ/молек. Селективность синтеза водорода превышает 90%. Авторы отмечают, что эффективность использования энергии импульсного разряда на синтез водорода и CO достигала 60%.

В работах [145, 146] методом численного моделирования определены концентрации продуктов конверсии метана (оксигенатов и углеводородов C_2-C_4) в плазме барьерного разряда и импульсного несамостоятельного объемного разряда, инициируемого электронным пучком в смеси CH_4-H_2O . В обоих случаях основными продуктами были углеводороды C_2-C_4 , причем основным продуктом был этан (65%), и зависимости их выхода от удельного энерговклада носили примерно линейный характер. Для барьерного разряда получено удовлетворительное согласие результатов численного моделирования



с экспериментом. Показано, что в несамостоятельном разряде происходит увеличение выхода продуктов (углеводородов C_2-C_4) на единицу вложенной энергии примерно в два раза, что объясняется более низким значением напряженности электрического поля в промежутке и увеличением потерь энергии электронов в процессах диссоциации H_2O , имеющих более низкую энергию активации, чем процессы диссоциации CH_4 электронным ударом. На Рис. 136 показаны расчетные зависимости выхода углеводородов от удельного энергозатрата в барьерном и несамостоятельном разрядах в смеси $CH_4:H_2O=1:2$ атмосферного давления при температуре газа $200\text{ }^\circ\text{C}$. При условии, что 100% продуктов конверсии - этан, при энергозатраде разряда 5 Дж/см^3 энергозатраты на разложение метана в несамостоятельном разряде составляют 7.2 эВ/молек. , а в барьерном разряде - 14 эВ/молек.

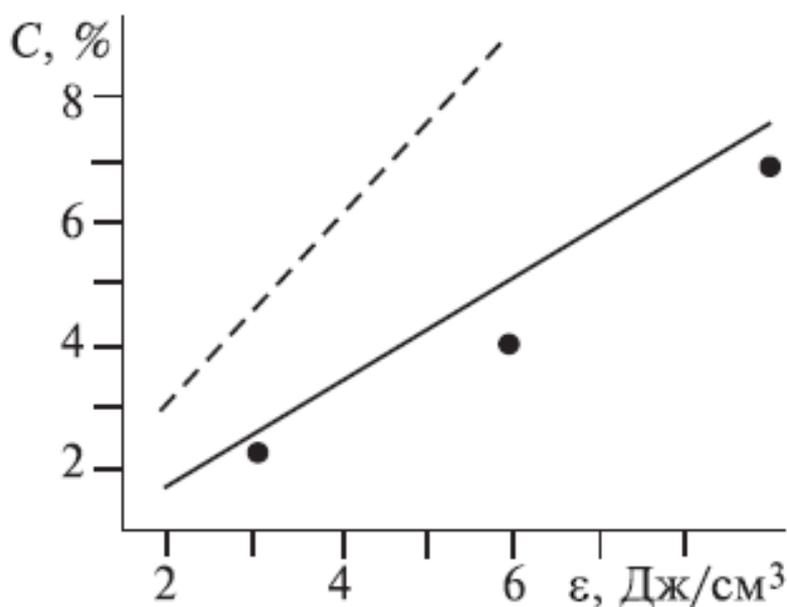


Рис. 136. Зависимости выхода углеводородов от удельного энергозатлада в смеси CH_4-H_2O . Барьерный разряд: точки — эксперимент, сплошная линия — расчет. Пунктирная линия - расчет для несамостоятельного разряда.

Паровая конверсия метана низкоэнергетичным непрерывным электронным пучком (14 кВ) более энергозатратна [120]. На Рис. 112 приведена схема плазмохимического реактора. Скорость протока смеси метана с парами воды ($CH_4/H_2O = 0.5$) составила $15\text{ см}^3/\text{мин}$, температура в реакторе $110\text{ }^\circ\text{C}$ и давление 1 атм. При мощности электронного пучка 0.42 Вт степень конверсии метана составила 1.6%, что при скорости протока смеси газов $15\text{ см}^3/\text{мин}$ соответствует энергозатратам на разложение метана 24 эВ/молек. Основные продукты конверсии - этан, CO и водород, при соотношении H_2/CO более 3.5. Авторы отмечают, что энергозатраты на синтез водорода при паровой конверсии метана в плазме электронного пучка в 4 раза ниже, чем при парциальном окислении метана и углекислотной конверсии.



4.9. Использование катализаторов при паровой конверсии метана в низкотемпературной плазме

В работе [147] представлены результаты исследования паровой и паро-воздушной конверсии метана в комбинированном реакторе, использующим высоковольтный разряд атмосферного давления и катализаторы (Ni или Fe₂O₃). На Рис. 137 показана зависимость содержания основных продуктов конверсии метана от температуры при использовании Ni-катализатора.

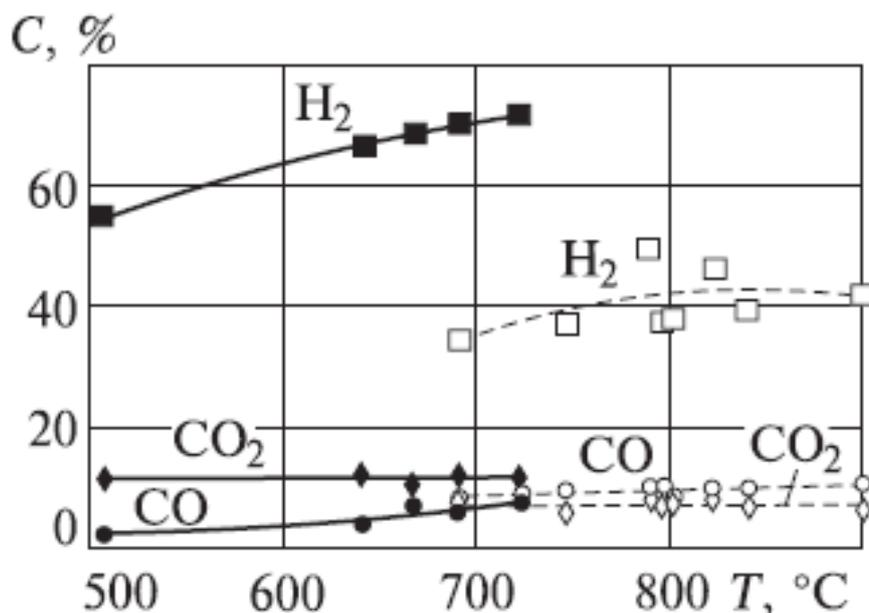


Рис. 137. Зависимость выхода (в объемных процентах) основных продуктов конверсии метана от температуры Ni катализатора. Сплошные линии - конверсия смеси CH₄-H₂O. Пунктирные линии - конверсия смеси CH₄-воздух-H₂O = 1:2.4:3.

На Рис. 138 приведена зависимость затрат энергии разряда на синтез водорода (1 Вт·час/л = 0.83 эВ/молек.) от температуры катализатора. Добавление воздуха в исходную смесь значительно снижает энергозатраты на получение водорода, но при этом пропорционально снижается выход водорода при малом изменении содержания CO и CO₂ в продуктах. Это показывает, что в обоих случаях энергозатраты плазменной энергии на разложение водородсодержащих продуктов (CH₄ или H₂O) одинаковы. Авторы отмечают, что использование Ni-катализатора Syntex PRICAT 400 2.5 mm (15.7% Ni на Al₂O₃) при паровой и паровоздушной конверсии метана позволило в 2.5 раза снизить затраты энергии разряда на получение водорода. При использовании Fe₂O₃-катализатора энергозатраты на получение водорода увеличились до 1.8 эВ/молек. при выходе водорода в продуктах 47%. В табл. 25 сопоставлены данные паровой конверсии в различного рода разрядах.



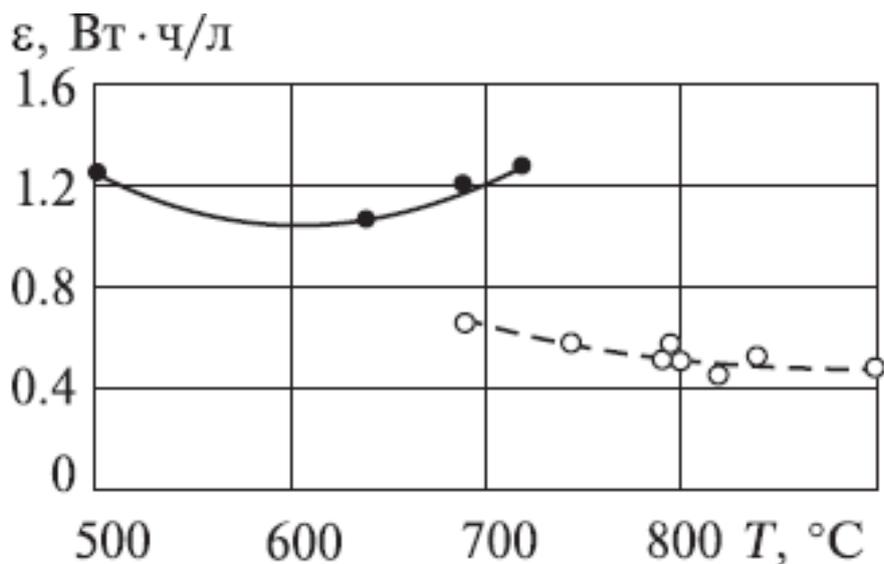


Рис. 138. Зависимость энергозатрат разряда на получение водорода от температуры катализатора ($^{\circ}\text{C}$) при паровой конверсии метана (сплошная линия) и паровоздушной (пунктир, $\text{CH}_4 : \text{воздух} : \text{H}_2\text{O} = 1:2.4:3$).

Таблица 25. Плазмохимическая конверсия метана в смеси с парами воды

Тип разряда	Исходная смесь	Основные продукты	Степень конверсии, %	Энергозатраты, эВ/молек.	
скользящий дуговой пост. тока	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 + \text{CO}$	50	0.92	[140, 141]
скользящий вращающийся пост. тока	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 + \text{CO}$	44	2.6	[142, 143]
СВЧ-разряд, 915 МГц 500-570 $^{\circ}\text{C}$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$		2.1	[139]
искровой разряд 20-300 Гц	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 + \text{CO}$	55	5.3	[144]
искровой разряд+ катализатор Ni на Al_2O_3	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$	70	1.6	[147]

4.10. Комбинированные методы плазмохимической конверсии метана

Комбинирование энергозатратных реакций углекислотной и паровой конверсии с экзотермической реакцией парциального окисления метана позволяет снизить энергозатраты на конверсию метана. Паровая конверсия метана с добавлением кислорода широко используется в производстве синтез-газа, позволяя снижать энергозатраты и варьировать состав синтез-газа (отношение H_2/CO).



Результаты исследования углекислотной конверсии природного газа в скользящем дуговом (gliding arc) разряде переменного тока представлены в работе [148] (см. Рис. 121). Добавление кислорода в смесь $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2$ при 75% содержании углеводородов в исходной смеси снизило энергозатраты на разложение исходных молекул с 19.4 до 14.3 эВ/молек. Энергозатраты на получение водорода при этом уменьшились с 32 до 19.4 эВ/молек.

В работе [99] описаны исследования плазмохимической конверсии метана в смеси с водой и воздухом, выполненные на плазматроне мощностью 3.5 кВт (см. Рис. 93). На Рис. 139 отражены экспериментальные данные энергозатрат на синтез водорода.

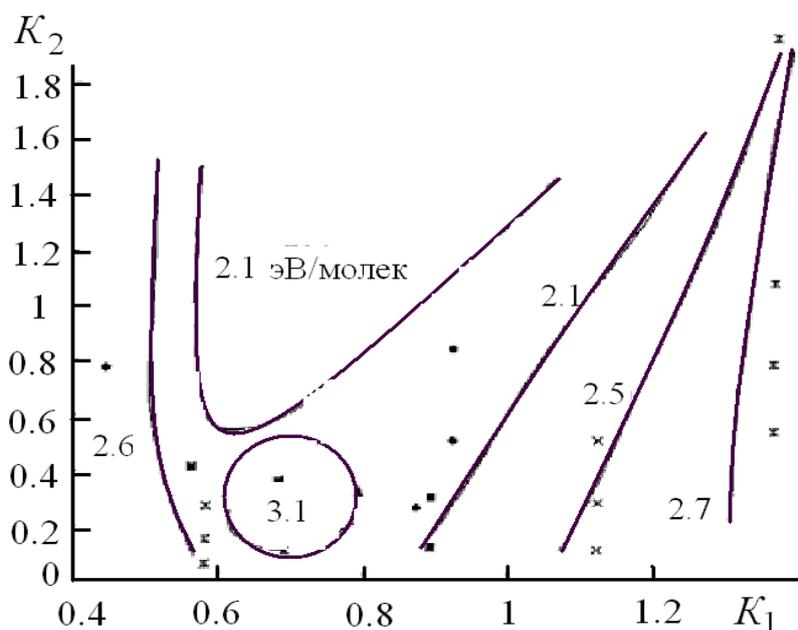


Рис. 139. Зависимость энергозатрат на синтез водорода от содержания воздуха K_1 и воды K_2 в исходной смеси.

Параметр K_1 соответствует содержанию воздуха в исходной смеси, нормированному на стехиометрический состав для парциального окисления метана ($\text{CH}_4/\text{O}_2=2$). Параметр K_2 соответствует содержанию воды в исходной смеси, нормированному на стехиометрический состав для паровой конверсии метана ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=1$). Получен 40% выход водорода (в процентах от содержания водорода в метане) при энергозатратах на синтез водорода 2.1 эВ/молек.

Применение катализатора ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) при комбинированной конверсии метана в плазматроне позволило повысить выход водорода до 100% при 70% конверсии метана [99]. На Рис. 140 приведены экспериментальные данные конверсии метана. При оптимальных условиях ($K_1=1$, $K_2=4$) выход водорода достигает 100% при энергозатратах на его получение 0.9 эВ/молек.



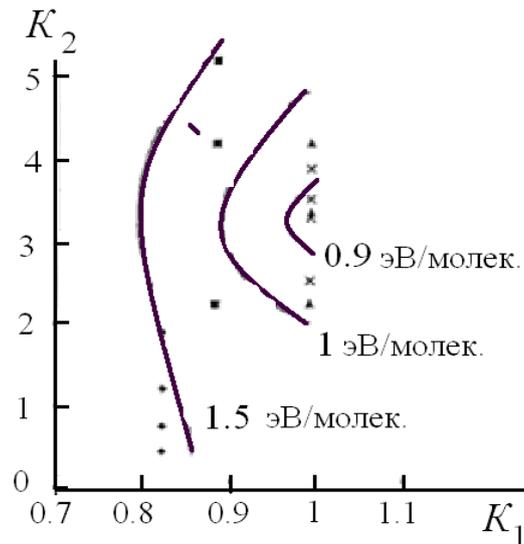


Рис. 140. Зависимость энергозатрат на синтез водорода от содержания воздуха K_1 и воды K_2 в исходной смеси при использовании катализатора.

В работе [149] представлены результаты исследования конверсии метана в смеси с воздухом и водой в плазме дугового плазматрона, конструкция которого показана на Рис. 93. Для снижения энергозатрат использовался катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (United Catalyst C-11). Зависимость энергозатрат на получение водорода от энерговклада плазматрона для разных вариантов конверсии метана показана на Рис. 141. При 70% конверсии метана энергозатраты на синтез водорода снизились с 1 эВ/молек. (без катализатора) до 0.35 эВ/молек. Состав продуктов 35% H_2 , 3.7% CO , 15% CO_2 , 41% N_2 .

В работе [150] приведены результаты экспериментального исследования конверсии метана в смеси с водой и воздухом в плазмохимическом реакторе с вращающимся разрядом (rotating discharge) при напряжении источника питания 10 кВ, 50 Гц.

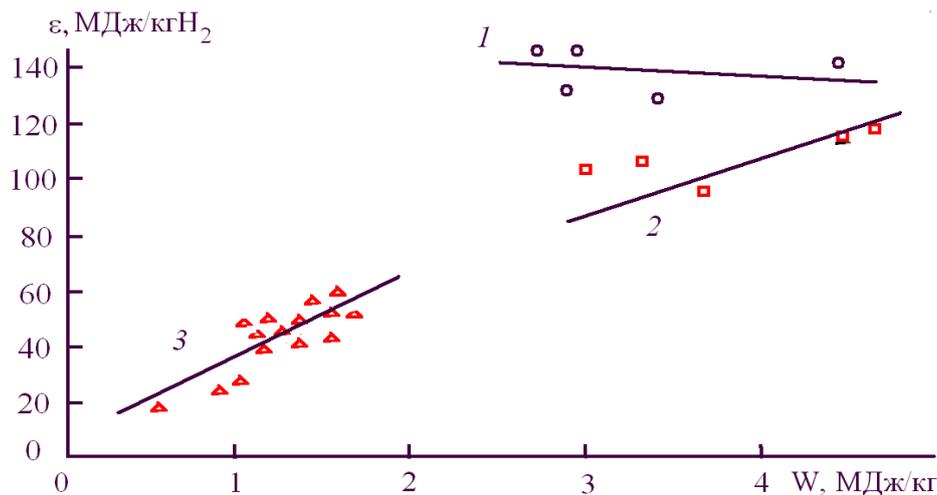


Рис. 141. Зависимость энергозатрат на синтез водорода ε от потребляемой плазматроном энергии W при частичном окислении (1), частичном окислении при добавлении воды (2) и частичном окислении с катализатором (3).



Реактор состоит из конического и цилиндрического электродов, расположенных соосно и помещенных в кварцевую трубку. Основные продукты комбинированной конверсии - водород, монооксид и диоксид углерода.

На Рис. 142 приведены результаты измерения концентрации метана в продуктах плазмохимической конверсии. Исходная концентрация метана 25%, скорость подачи смеси газов 20 л/мин.

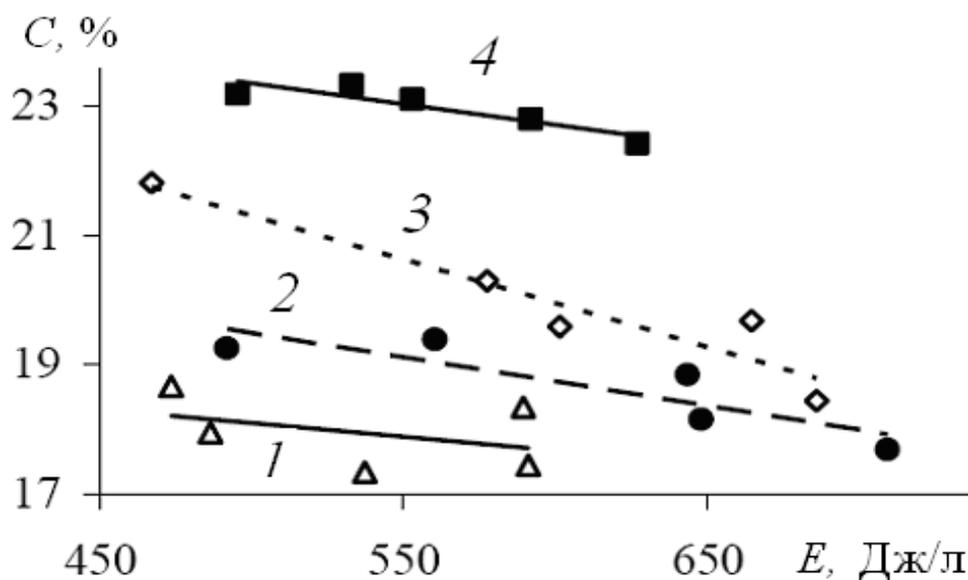


Рис. 142. Зависимость концентрации метана в продуктах от энерговклада разряда при разном исходном содержании воды: 1-0, 2- 5, 3- 10, 4- 15% .

Авторы отмечают, что добавка воды снижает эффективность парциального окисления метана. Энергозатраты на парциальное окисление сухого метана составили 1.6 эВ/молек. и возросли до 6 эВ/молек. при добавлении 10% воды в исходную смесь.

Исследование паровой конверсии метана с добавлением 5% кислорода в непрерывном СВЧ-разряде (915 МГц, 200 кВт) описано в работе [151]. При скорости подачи газа 200 м³/час, давлении 0.1-1 атм. Получена 90% конверсия метана при энергозатратах на синтез водорода 0.9-1 эВ/молек. Данные комбинированной конверсии метана в плазме приведены в табл. 26.

Таблица 26. Комбинированная конверсия метана в плазме.

Тип разряда	Исходная смесь	Основные продукты	Степень конверсии, %	Энергозатраты, эВ/молек.	
скользящий дуговой переменного тока	CH ₄ +C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + CO ₂ +O ₂	H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CO	30-70	14.3	[148]



дуговой пост. тока	$\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{в}$ оздух	H_2	80	4.2	[99]
дуговой пост. тока и катализатор	$\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{в}$ оздух	$\text{H}_2, \text{CO},$ CO_2	70	0.35	[149]
вращающийся разряд	$\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{в}$ оздух		2-4	6	[150]
СВЧ-разряд	$\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+$ O_2		90	0.9-1	[151]

Выводы

Параметром, который наиболее важен для промышленного внедрения плазмохимической конверсии метана, являются энергозатраты на разложение метана. Все виды разрядов по энергозатратам на конверсию метана, степени конверсии метана и селективности продуктов можно разделить на 2 группы: неоднородные разряды (дуговой разряд, искровой разряд, скользящий разряд) и объемные разряды (барьерный разряд, коронный разряд).

В неоднородных разрядах эффективность конверсии метана выше. Энергозатраты на разложение метана меньше 10 эВ/молек., степень конверсии в дуговых разрядах превышает 90%, селективность синтеза отдельных продуктов превышает 90% (ацетилен при плазменном пиролизе, водород и СО при паровой конверсии).

В объемных разрядах высокая степень конверсии (более 50%) достигается только при высоких энергозатратах разряда на разложение метана (выше 40-50 эВ/молек.). При этом синтезируется широкий спектр продуктов с низкой селективностью.

Конверсия метана в смеси с кислородом в объемных разрядах позволяет снизить энергозатраты на разложение метана, но их величина значительно превышает затраты энергии неоднородных разрядов на конверсию. Степень конверсии метана в смеси с кислородом низкая, спектр продуктов разложения широкий с низкой селективностью отдельных продуктов.

Существенное снижение энергии разряда на разложение метана реализуется при организации цепного процесса конверсии. В этом случае затраты энергии разряда на разложение метана не превышают 1 эВ/молек.

Перспективным направлением плазмохимической конверсии метана является конверсия метана в смеси с водой. При этом энергозатраты скользящего разряда на разложение метана ниже энергии С-Н связи, энергии разложения метана и энтальпии паровой конверсии метана в равновесных условиях. Выход водорода значительно превышает равновесные значения, и отношение H_2/CO составляет 5-10 при селективности синтеза водорода выше 90%.



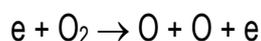
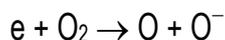
ГЛАВА 5. ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ В ХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Технологическое применение неравновесной плазмы неразрывно связано с развитием наукоемких технологий, отвечающих требованиям экономичности и экологической чистоты. Поэтому ионно-плазменные процессы, которые уже стали неотъемлемой частью технологии изделий микроэлектроники, в последнее время начинают использоваться и в других отраслях промышленности, включая текстильную и легкую. Более 15 лет в производственных условиях эксплуатируются реакторы для модифицирования полимерных материалов (изделий из пластмасс, пленок и тканей). Однако промышленное применение плазмохимических методов далеко не соответствует их потенциальным возможностям.

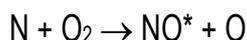
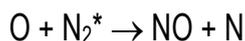
5.1. Синтез оксидов азота

Окисление атмосферного азота в плазме помимо большого прикладного значения, интересно потому, что оно может эффективно стимулироваться колебательным возбуждением реагирующих молекул. Экспериментальные исследования синтеза NO в неравновесной плазме проводили с начала 30-х годов в тлеющем разряде. КПД синтеза азота оставался в этих системах низким. Относительно более высокие значения энергетической эффективности были получены при атмосферном давлении в несамостоятельном разряде, поддерживаемом сильноточным пучком релятивистских электронов, энергозатраты составляли ~7 эВ/молек. NO. Наиболее низкие энергозатраты 3 эВ/молек. достигнуты в неравновесном СВЧ-разряде с магнитным полем, работающим в условиях электронно-циклотронного резонанса.

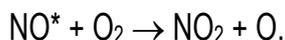
В работе [7] показано, что процесс синтеза оксидов азота из смеси азота и кислорода может происходить в виде разветвленного цепного плазмохимического процесса при условии колебательного возбуждения молекул азота. Указана последовательность цепного процесса окисления азота. Основные реакции зарождения цепи:



Реакции продолжения цепи:



Реакции разветвления цепи:



В работе [152] отмечается, что достигнутая в экспериментах с тлеющим, искровым и пучковым разрядами величина энергозатрат на синтез оксида азота составляет 30-100 г/кВт·ч (3.3-11 эВ/молек.) при концентрации окиси азота менее 1%. В барьерном разряде в воздухе в результате проведенных экспериментов [152] обнаружена новая область эффективного образования окиси азота. Было найдено, что в этой области энергозатраты достигают величины 11 эВ/молек. при концентрации оксида азота 1%. В этой области озон и высшие окислы азота практически отсутствуют.

Исследования синтеза оксида азота в плазме, формируемой сильноточным импульсным электронным пучком, рассмотрены в работе [153]. Исследования проводились на сильноточном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500, разработанном для проведения исследований неравновесных плазмохимических процессов. Параметры ускорителя: энергия электронов 400-500 кэВ, длительность импульса на полувывоте 60 нс., энергия в импульсе до 200 Дж, частота до 5 Гц. Плазмохимический реактор (ПХР) представляет собой цилиндрическую закрытую камеру объемом 6 литров и внутренним диаметром 14 см. Инжекция электронного пучка в плазмохимический реактор осуществлялась с торца реактора через анодную фольгу. Перед напуском смеси объем ПХР откачивался форвакуумным насосом, давление фиксировалось вакуумным манометром. Изменение состава смеси контролировалось квадрупольным масс-спектрометром МХ-7304.

В эксперименте использовалась смесь газов $H_2 + O_2 + N_2$ атмосферного давления. В качестве калибровочного газа (для масс-спектрометра) использовался аргон (не более 5%). При воздействии электронного пучка на смесь в реакторе инициировалась цепная реакция окисления водорода, энергия которой расходовалась на синтез оксидов азота. На Рис. 143 представлены масс-спектры состава смеси до и после воздействия электронного пучка при полной энергии пучка 90 Дж.

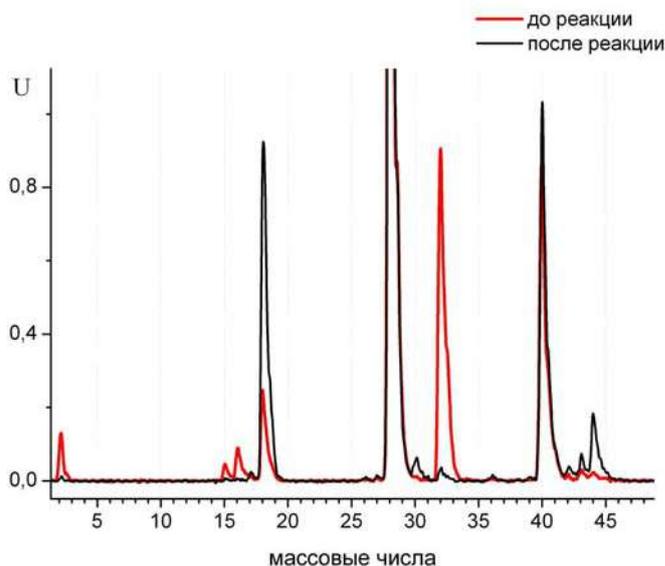


Рис. 143. Масс-спектры облучаемой смеси газов до и после реакции при суммарном давлении смеси 400 Торр.



Выполненные экспериментальные исследования показали, что при воздействии импульсного электронного пучка на кислород-азот-водородную смесь газов происходит плазмохимическая реакция с образованием оксидов азота. Под действием импульсного электронного пучка реализуется режим парциального окисления азота. Конечные продукты реакции - оксиды азота NO и N₂O. Диоксид азота NO₂ в продуктах реакции не зафиксирован. Энергозатраты на окисление азота составляют 0,11 эВ/молек., что значительно ниже значений, достигнутых другими методами синтеза оксида азота.

В работе [154] рассматриваются плазмохимические процессы окисления азота и образования озона, сопровождающие СВЧ-разряд в сухом воздухе и смесях азота с кислородом. Использовалось импульсное СВЧ-излучение с длиной волны 2.5 см, мощностью 50-200 кВт, длительностью импульса 5- 100 мкс и частотой посылок 0.1-50 Гц. СВЧ-разряд в газовой смеси высокого давления (70 - 760 Торр) инициировался диэлектрической пластиной с пониженным порогом поверхностного пробоя. Получено, что величина энергозатрат на синтез монооксида азота минимальна при равном содержании компонент в азотно-кислородной смеси и составляет при этом 75 эВ/молек. NO.

5.2. Плазмохимическая обработка полимеров

В настоящее время полимерные материалы широко используются в разных областях, поэтому к ним предъявляются разнообразные требования, часто противоположного характера. Модификация поверхности и приповерхностной области полимерных изделий в плазме позволяет расширить их функциональные свойства. Химические превращения, которые инициируются плазмой в поверхностном слое полимера, ведут к изменениям структуры этого слоя, его электрофизических, физико-механических, оптических и других свойств. Результатами комплекса таких изменений являются прикладные (технологические и потребительские) эффекты плазмохимической обработки. Среди них увеличение смачиваемости поверхности, улучшение адгезионных свойств, придание биосовместимости изделиям из синтетических полимеров, регулирование транспортных характеристик мембран и их селективности и многие другие. Разнообразные физико-химические эффекты взаимодействия плазмы низкого давления с полимерами и достигаемые при плазменном модифицировании технологические и потребительские результаты подробно рассмотрены в ряде обзорных работ и монографий (см., например, [155, 156]). Краткая сводка таких эффектов приведена в таблице 27 [157, 158].



Таблица 27. Физико-химические и технологические эффекты действия плазмы низкого давления на полимеры

Химические и физические изменения	Технологические и потребительские эффекты
Химические изменения поверхностного слоя	
<p>1. Образование двойных связей, сшивок, новых функциональных групп 2. Процессы деструкции:</p> <ul style="list-style-type: none"> - разрыв цепей макромолекул, разрушение функциональных групп, выделение газообразных продуктов. <p>3. Другие изменения:</p> <ul style="list-style-type: none"> - эффективная степень полимеризации и средняя молекулярная масса; степень окисления отдельных атомов в макромолекуле, окислительно-восстановительные свойства поверхности 	<p>Изменение смачиваемости, капиллярности, полного влагопоглощения тканей, гидрофильности пленочных материалов. Увеличение прочности окраски тканей, уменьшение времени крашения, улучшение печатных свойств пленок и тканей. Улучшение адгезионных свойств поверхности при получении покрытий и композиционных материалов. Придание антиресорбционных свойств и уменьшение загрязняемости тканей. Изменение растворимости поверхностного слоя в органических и неорганических растворителях</p>
Изменения структуры поверхностного слоя	
<p>Изменение степени кристалличности, температура фазовых переходов. Иницированные плазмой фазовые переходы, образование микродоменных структур</p> <p>Рост эффективной площади поверхности.</p> <p>Изменение пористости и проницаемости поверхностного слоя, коэффициентов диффузии газов и жидкостей.</p>	<p>Улучшение погодостойкости полимерных изделий.</p> <p>Предотвращение выделения пластификаторов из объема полимера.</p> <p>Модификация свойств ионообменных смол и ион-селективных мембран.</p> <p>Стерилизация изделия.</p> <p>Придание биосовместимости.</p>
Изменения физических свойств поверхностного слоя	
<p>1. Поверхностная энергия.</p> <p>2. Коэффициент поверхностного трения.</p> <p>3. Механические свойства волокон и пленок.</p> <p>4. Спектр поглощения в УФ- ИК- и видимой областях.</p> <p>5. Поверхностная проводимость, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь</p>	<p>Увеличение прочности и эластичности пленок и волокон, возрастание сопротивления истиранию, уменьшение обрывности волокон при прядении. Повышение прочности клеевых соединений тканей, полимерных пленок и изделий из пластмасс. Уменьшение свойлачиваемости и усадки шерсти. Улучшение несминаемост» тканей. Изменение колористических характеристик и блеска поверхности полимера, сглаживание поверхности и уменьшение поверхностного трения. Прида-</p>



	ние требуемых электрофизических свойств поверхности, включая антистатические свойства
--	---

5.2.1. Типы разрядов, применяемые для плазмохимической обработки полимеров

Для модифицирования полимеров применяются разряды разного типа: постоянного тока, низкочастотный (50 - 450 кГц), радиочастотный (13.56 и 27.12 МГц), микроволновый (915 МГц и 2.45 ГГц), комбинированный (13.56 МГц + 2.45 ГГц), и лазерно-индуцированный. В общем случае удельная мощность, давление газа, конфигурация электродов и частота приложенного поля являются основными параметрами плазмы. Давление газа обычно изменяется в пределах от 10 Па до атмосферы, плазма может быть как электродной, так и безэлектродной. Наиболее типично использование плазмы низкого давления (10-500 Па) при потоках газа 50-1000 см³/мин (при нормальных условиях). Мощность разряда составляет при этом 50-5000 Вт в зависимости от размеров реактора. Для модифицирования полимеров наиболее широко используется радиочастотный разряд, который отличается более высокой стабильностью по сравнению с низкочастотным.

Одним из наиболее широко применяемых для модифицирования полимеров разрядов является коронный. Полимерная пленка при обработке в коронном разряде располагается на заземленном электроде, вблизи которого в воздухе при атмосферном давлении на расстоянии 1-3 мм размещается электрод под напряжением около 20 кВ, частотой 10-20 кГц.

В последние годы для обработки полимеров все более широко используется микроволновый разряд. Рядом новых возможностей обладает так называемая комбинированная плазма, в которой для поддержания разряда используется одновременно два генератора: микроволновый и радиочастотный. Энергия в микроволновом диапазоне используется для эффективной генерации активных частиц в газовой фазе. Радиочастотное поле прикладывается к высоковольтному электроду, на котором расположен полимерный образец для создания двойного слоя, в котором можно независимо менять энергию падающих на полимерный образец положительных ионов. При использовании такого разряда потоки положительных ионов на образец могут достигать величины 10¹⁶ ион/см²·с, что сравнимо с потоками, реализуемыми только в высоковакуумных низкоэнергетических ионно-пучковых системах.

В настоящее время в промышленности для плазмохимической модификации поверхностей успешно применяются генераторы низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода [159].

5.2.2. Химически активные компоненты плазмы



Активными компонентами низкотемпературной плазмы, способными инициировать химические реакции в поверхностных слоях полимера, являются свободные электроны, свободные атомы и радикалы, возбужденные частицы, УФ (преимущественно ВУФ) излучение. Концентрация заряженных частиц в плазме тлеющего разряда лежит в пределах 10^8 - 10^{11} см⁻³. Разница подвижностей электронов и положительных ионов приводит к образованию отрицательного потенциала на изолированной поверхности, контактирующей с плазмой, по отношению к плазме. В результате этого бомбардирующие поверхность электроны теряют часть своей кинетической энергии на преодоление тормозящего потенциала, а положительные ионы, наоборот, увеличивают свою первоначальную энергию при достижении поверхности [160].

Электроны, которые бомбардируют поверхность с энергией, превышающей энергию химических связей, могут инициировать реакции, аналогичные радиационно-химическим. Особенности реакций при ударе тяжелых ионов, в отличие от электронного удара, связаны с возможностью передачи атомам или фрагментам полимерных молекул заметного импульса с высокой плотностью удельных энергетических потерь.

Существенная доля энергии, поглощаемой в плазме, может превращаться посредством цепочки плазмохимических реакций в УФ-излучение. Интенсивность излучения плазмы в области вакуумного ультрафиолета (энергия кванта 6 - 12 эВ) может достигать 10^{13} - 10^{14} квант/см²·с. Эта величина существенно зависит от мощности и объема плазмы, давления и рода газа а также от концентрации примесей в плазме.

5.2.3. Механизмы взаимодействия плазмы с полимерами

В условиях плазмы низкого давления на поверхность полимера попадают потоки заряженных частиц, квантов УФ-излучения, свободных атомов и радикалов, а также возбужденных частиц. Кроме того, во многих случаях нельзя пренебрегать нагревом полимера. Роль термической деструкции полимеров при обычных режимах плазменного модифицирования невелика из-за сравнительно невысокой температуры материала. Влияние температуры образца проявляется, прежде всего, в кинетике инициируемых плазмой реакций.

Возможность фотоиницированных процессов при плазменной обработке полимеров определяется соотношением спектра излучения плазмы и спектра поглощения высокомолекулярного соединения. В случае плазмы инертных газов существенно лишь резонансное излучение атомов. В плазме молекулярных газов спектр гораздо шире. Главными продуктами фотолиза полиолефинов являются молекулярный водород и двойные связи, интеркомбинационная конверсия приводит к образованию атомарного водорода и радикалов. При фотолизе галогенсодержащих полимеров образуются галогеноводороды. Выделение газообразных продуктов сопровождается образованием системы двойных связей и сшивок. Эти процессы, хорошо известные из фотохимии полимеров, играют существенную роль и при взаимодействии полимеров с низкотемпературной плазмой.

В процессе плазменного воздействия изменяется спектр поглощения модифицированного слоя полимера (за счет образования макрорадикалов и новых функциональных



групп). Меняется и спектральный состав излучения плазмы из-за возбуждения продуктов деструкции в газовой фазе. В результате вклад фотохимических процессов может изменяться во времени, усложняя кинетику взаимодействия плазмы с полимером.

При типичных условиях плазменного модифицирования можно рассматривать два типа взаимодействия генерируемых в плазме активных частиц с полимером [155].

1. Прямое химическое взаимодействие активной частицы с макромолекулой полимера, приводящее к образованию новой функциональной группы в полимере.

2. Поглощение макромолекулой энергии какой-либо активной частицы (ион, квант УФ-излучения, возбужденная частица, радикал и т.д.). Поглощенный квант энергии способен мигрировать вдоль макроцепи полимера. Последующие эффекты, такие как разрывы химических связей с образованием макрорадикалов и т.д., в большей мере зависят от свойств макромолекулы, а не от способа передачи ей кванта энергии.

5.2.4. Основные химические продукты взаимодействия плазмы с полимерами

Для наиболее простых по химическому строению полимеров - полиолефинов основными продуктами взаимодействия электронов и УФ излучения являются радикалы, ненасыщенные соединения, межмолекулярные сшивки, газообразные продукты, преимущественно H_2 [155]. Соответствующие первичные химические реакции могут быть представлены следующими уравнениями:

1. Разрыв связи R-H $RH + e \rightarrow R^* + H^*$
2. Разрыв связи C - C, деструкция молекулы $RH + e \rightarrow R_1 + R_2$
3. Образование двойной связи $RH + e \rightarrow R_1 -CH = CH-R_2$

Активные первичные продукты могут вступать во вторичные реакции:

1. Образование газообразного H_2 $RH + H^* \rightarrow R^* + H_2$
2. Образование двойной связи и H_2 $R^* + H^* \rightarrow R_1 -CH = CH-R_2 + H_2$
3. Образование газообразного H_2 $H^* + H^* \rightarrow H_2$
4. Образование межмолекулярных сшивок $R^* + R^* \rightarrow R-R$

При наличии кислорода в составе плазмообразующего газа характерны следующие вторичные реакции с участием свободных радикалов:

1. Образование перекисных радикалов $R^* + O_2 \rightarrow RO_2$
2. Образование гидроперекиси и радикала $RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R^*$
3. Образование органических перекисей и радикала $RO_2 + RH \rightarrow ROOR_1 + R^*_2$

Принимая во внимание сравнительно небольшие возможные энергии электронов и ионов в газоразрядной плазме, а также высокие коэффициенты поглощения для УФ и ВУФ излучения в различных полимерах, можно ожидать, что образование новых продуктов будет иметь место в сравнительно тонких поверхностных слоях полимера, контактирующего с плазмой.



5.2.5. Изменение состава и свойств поверхности полимеров при плазмохимической обработке

Исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) свидетельствуют об образовании макрорадикалов в полимерах, подвергнутых действию плазмы. Кинетические кривые накопления радикалов характеризуются наличием предельных концентраций, которые достигают 10^{13} — 10^{15} см⁻³ [155, 156].

Образование радикалов обусловлено переносом энергии из плазмы к макромолекулам. Механизмы переноса энергии определяют толщину слоя материала, в котором генерируются радикалы. Прямой перенос энергии при электрон-ионной рекомбинации и дезактивации метастабильных молекул ограничен несколькими монослоями вещества. Действие ультрафиолетового излучения происходит в слое толщиной до нескольких микрометров. Генерация радикалов на достаточно большой глубине (до 40 мкм) наблюдалась А.Н. Пономаревым с сотрудниками [156] при обработке полиэтилена в импульсном высокочастотном разряде низкого давления. Авторы работы объясняют эти результаты воздействием на полимер электронов высоких энергий.

Суммарная концентрация кислорода в окисленном слое полимера по данным разных авторов достигает 15-20 ат.%. Относительная концентрация функциональных групп различной природы зависит как от состава высокомолекулярного соединения, так и от вида плазмообразующего газа, времени обработки и других условий плазмохимического процесса [161, 162]. Так, авторы работы [163], исследуя состав окисленного в плазме СО₂ полиэтилена нашли, что 11% всех кислородсодержащих групп - карбоксильные группы, 15% - карбонильные (в составе альдегидов или кетонов), от 5 до 9% - гидроксильные или эфирные группы. Остальные атомы кислорода входят в состав пероксидных и сложнэфирных групп. В работе [164] найдено, что в окисленном под действием плазмы поверхностном слое полиэтилена около 25% атомов углерода связано с кислородными атомами. Из них примерно по 10% принадлежит карбоксильным и гидроксильным группам, а концентрация карбонильных групп в составе альдегидов или кетонов выше.

В работе Ю.И. Митченко и др. [165] исследованы спектры ЭПР ряда полимеров, обработанных в плазме разрядов, возбуждаемых в аргоне, гелии, кислороде, водороде и аммиаке. Использовались специально приготовленные без стабилизаторов полимеры: поликапроамид, полипропилен, полиэтилентерефталат и полиметафенилизофталамид (в виде волокон). Было показано, что спектры ЭПР образцов после плазменной обработки по своим параметрам соответствуют радикалам, ранее идентифицированным при механо- фото- и термодеструкции соответствующих полимеров. Изменение вида плазмообразующего газа влияет только на кинетику накопления радикалов, но не меняет их типа. При образовании радикалов в тонком поверхностном слое полимера их гибель под действием плазмы происходит достаточно быстро. Предполагается, что накопление радикалов осуществляется в результате их выхода из зоны воздействия плазмы за счет миграции свободной валентности вглубь полимера. Рекомбинация радикалов в объеме высо-



комолекулярного соединения, приводящая к образованию сшивок, может определять значения стационарной концентрации макрорадикалов.

Реакции макрорадикалов и непосредственные взаимодействия химически активных частиц плазмы с полимером приводят к появлению в его тонком поверхностном слое новых функциональных групп, которые обнаруживаются методами инфракрасной спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (электронной спектроскопии для химического анализа, РФЭС, ЭСХА).

Исследования кинетики накопления кислородсодержащих групп в результате плазменного воздействия немногочисленны. Авторы работы [166] по оптической плотности полос поглощения и известным коэффициентам экстинкции для гидроксильных и карбонильных групп оценили скорости их накопления при обработке докозана в плазме кислорода. При токе разряда 40 мА и давлении 100 Па скорости накопления $-C=O$ и $-OH$ групп составили $1.9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно. Зависимости скоростей накопления этих групп от давления подобны соответствующим зависимостям для скоростей выделения молекул CO_2 и H_2O .

В работе А.Б. Гильман с соавторами [167] методом ИК спектроскопии МНПВО исследовано накопление кислородсодержащих групп при модифицировании пленок полипропилена в тлеющем разряде в воздухе. Было найдено, что количество карбонильных групп максимально при времени экспозиции пленок 3-5 минут и токе разряда 10 мА. Относительные концентрации гидропероксидных и гидроксильных групп существенно меньше и слабо зависят от условий плазменной обработки.

Кларк и Дилкс [168] с использованием метода ЭСХА показали, что концентрации кислородсодержащих групп при обработке полипропилена в ВЧ-разряде достигают максимума через 3-5 секунд воздействия.

Наряду с генерацией радикалов и новых функциональных групп результатом плазменного воздействия на полимеры является образование двойных связей и сшивок. Сшивки ведут к изменению средней молекулярной массы полимера и его свойств. В частности, улучшаются механические характеристики материала, уменьшаются коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ в полимере, изменяется его растворимость в органических и неорганических растворителях.

Если в структуре высокомолекулярного соединения имеются элементы, способные под действием плазмы образовывать нелетучие соединения, то плазменная обработка сопровождается формированием поверхностной пленки с протеканием процесса в режиме, лимитируемом диффузией активных частиц и продуктов через эту пленку [169, 170]. Образование слоя SiO_2 на поверхности кремний-органической смолы исследовалась в работе Бэгли с соавторами [170]. Обработке в объемном и планарном реакторах подвергалась смола с молекулярной массой $\sim 10^4$, полученная гидролизом метилоксисилана $[(CH_3)Si_2O_3]_n$. ВЧ разряд в объемном реакторе возбуждался при давлении кислорода 133 Па и удельной мощности $7.6 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/см}^3$. В планарном реакторе реализовался режим реактивного ионного травления в кислороде или воздухе ($P \sim 67 \text{ Па}$, мощность 4 Вт/см^3).



Было найдено, что в объемном реакторе достигается полная конверсия кремнийорганической пленки в двуокись кремния. В планарном реакторе процесс прекращался, когда толщина пленки продукта достигала нескольких десятков нанометров. ИК-спектры показали, что при этом происходит ослабление полос, отвечающих колебаниям групп $-CH_3$ и линейных групп $-Si-O-Si-$, но растет число сшивок.

Полимерные материалы не являются пространственно однородными системами. Это оказывает сильнейшее влияние на кинетику всех процессов, протекающих в них. Пространственные вариации плотности, наличие кристаллических и аморфных областей, а также неоднородности, возникающие в случае сополимеров и смесей полимеров, приводят к пространственной неоднородности плазменного воздействия. Так, при плазменной обработке смесей полимеров травление компонентов протекает независимо, а суммарная скорость травления сополимеров монотонно изменяется при изменении их состава. Скорость травления аморфных областей, как правило, выше, чем кристаллических, что ведет к росту степени кристалличности поверхностного слоя и возникновению более развитой структуры поверхности в результате плазмохимической обработки.

Следует отметить также, что не только фазовое состояние полимера оказывает влияние на кинетику и результаты его взаимодействия с плазмой, но и само воздействие плазмы может инициировать фазовые переходы в полимерах [155]. В работе А.Б. Гильман и Л.А. Ришиной [171] на основе анализа результатов собственных экспериментов и литературных данных показано, что под действием плазмы разряда постоянного тока, низкочастотного разряда (50 Гц) и ВЧ-разряда (433 МГц) в атмосфере азота, воздуха, кислорода и гелия могут происходить существенные изменения не только на поверхности, но и в объеме пленок полипропилена. Под действием плазмы изменяется фазовый состав полимера, и как следствие, увеличивается степень кристалличности, температура плавления, молекулярная масса. Одновременно наблюдается расширение молекулярно-массового распределения, а также уменьшение растворимости полимера. Авторы предполагают, что за фазовые переходы в объеме материала отвечает УФ-излучение плазмы.

5.3. Плазмохимическая обработка медицинских полимеров

В последние годы полимерные материалы находят все больший спрос в различных областях современной медицины. Очевидным требованием ко всем биоматериалам является сочетание их физико-химических и физико-механических характеристик с биосовместимостью. Биосовместимость может включать в себя самые различные, иногда противоречащие друг другу требования, в зависимости от конкретного применения полимера. Так, в случае искусственных сосудов, дренажей, искусственных хрусталиков глаза, биосенсоров или катетеров необходимо минимизировать взаимодействие полимера с биологической средой для надежного функционирования соответствующего изделия после имплантации. Наоборот, в случае большинства ортопедических применений, для успешного функционирования требуется активное взаимодействие и срастание имплантата



с тканью. Общими требованиями для всех медицинских полимеров являются: отсутствие токсичности, стабильность, простота изготовления и приемлемая стоимость изделия.

Реакция организма на полимерный имплантат определяется в основном его поверхностными свойствами: химическим составом, структурой и морфологией. При длительном применении изделия биосовместимость может зависеть также и от объемных характеристик. Например, низкомолекулярные компоненты (мономеры, олигомеры, катализаторы, стабилизаторы и т.д.), находящиеся в объеме полимера, могут выходить на поверхность вследствие диффузии и вступать в контакт с биологической средой. Полимер в целом может подвергаться деградации вследствие его взаимодействия с тканью или биологическими жидкостями. На Рис. 144 приведены основные характеристики полимера, оказывающие влияние на биосовместимость конечного изделия.



Рис. 144. Физико-химические характеристики полимеров, оказывающие влияние на биосовместимость.

Среди многочисленных свойств, влияющих на биосовместимость, на первое место следует поставить поверхностные адсорбционные/адгезионные характеристики полимерного материала. Адсорбция белков, обладающих сравнительно высокими коэффициентами диффузии по сравнению с клеточными компонентами крови, является первой реакцией крови на чужеродную поверхность. Следующим этапом является адгезия клеток, в частности, тромбоцитов. Адсорбционно-адгезионные процессы инициирует более сложные иногда каскадные процессы, которые могут приводить к тромбообразованию, гемолизу и другим, желательным или нежелательным эффектам. Из вышесказанного следует, что для регулирования биологических свойств полимерных материалов необходим инструмент, который позволял бы в широких пределах менять физико-химические, структурные и функциональные свойства поверхности материала, не затрагивая при



этом его объемных характеристик, таких как прочность, эластичность, коэффициент пропускания, показатель преломления, электрофизические параметры и т.д.

Таким инструментом, широко используемым для модифицирования поверхностных характеристик полимеров, является низкотемпературная плазма газового разряда. Можно выделить следующие актуальные направления использования плазмохимической обработки для модифицирования медицинских полимеров:

- стерилизации и очистка поверхности изделия;
- модифицирование поверхностных физико-механических свойств (микротвердость, износостойкость, плотность приповерхностного слоя);
- направленное изменение морфологии поверхности (сглаживание рельефа, создание регулярных структур);
- функционализация поверхности и регулирование гидрофильно-гидрофобных характеристик.

5.3.1. Плазмохимическая очистка и стерилизация поверхности

Одним из первых применений плазмы в медицине стало использование плазмохимической обработки для очистки и стерилизации поверхности. Первые эксперименты в этой области были опубликованы в 60-е годы [172] и получили свое развитие в начале 70-х [173, 174]. В целом ряде случаев полимерные изделия, используемые в медицине, не допускают применения высоких температур, ионизирующего излучения (рентген, гамма-излучение) или химически активных реагентов т.к. их воздействие приводит к деструкции материала или искажению его формы. В такой ситуации использование плазмы газового разряда, которая воздействует только на поверхность материала и не влияет на его объемные характеристики, является весьма эффективным. Плазмохимическая стерилизация приводит не только к гибели бактерий и вирусов, но и к удалению их остатков с поверхности изделия вследствие травления. С начала 90-х годов после одобрения технологии плазмохимической стерилизации Американской администрацией по пищевым продуктам и медикаментам (US Food and Drug Administration, FDA) был начат промышленный выпуск плазменных стерилизаторов.

Основными стерилизующими компонентами низкотемпературной плазмы являются потоки электронов и ионов, падающие на поверхность полимера, химически активные частицы плазмы (атомы, радикалы, возбужденные молекулы) а также ультрафиолетовое излучение. Наиболее часто для стерилизации используется плазма в химически активных средах, содержащих O_2 , N_2O , H_2O , H_2O_2 , CO_2 , SF_2 , SF_6 [175]. Скорость гибели микроорганизмов повышается при увеличении мощности разряда и повышении температуры стерилизуемого изделия [175]. Механизм разложения микроорганизмов в плазме одним из первых был предложен S. Hury с соавторами [176]. В работе исследовалась кинетика инактивации различных спор: *B.cereus*, *B.subtilis*, *B.pumilis* и *B.stearothermophilus* в плазме СВЧ-разряда в различных газах: Ar , O_2 , CO_2 , H_2O_2 . Максимальная скорость дезактивации наблюдалась в плазме H_2O_2 и CO_2 , а минимальная - в аргоновой плазме. Легче всего разрушению подвергались споры *B.stearothermophilus*. Согласно высказанной ав-



торами гипотезе, деградация микроорганизмов в плазме происходит вследствие их плазмохимического окисления с участием атомарного кислорода и кислородсодержащих радикалов. При этом конечными продуктами процесса являются газообразные CO_2 и H_2O .

Роль УФ-излучения плазмы в процессе дезактивации микроорганизмов была исследована в работе Солошенко с соавт. [177]. Сравнительные данные по дезактивации спор под действием УФ-излучения и нейтральной компоненты разрядов в O_2 и воздухе представлены на Рис. 145. Видно, что УФ-компонента плазмы играет одну из основных ролей в процессе стерилизации. Роль нейтральной компоненты возрастает в случае изделий со сложной формой или пористой структурой, когда большая часть поверхности не попадает под действие ультрафиолета. Высокая скорость гибели микроорганизмов при травлении в кислородсодержащей плазме достигается также вследствие синергетического эффекта при одновременном действии УФ-излучения и кислородсодержащих радикалов.

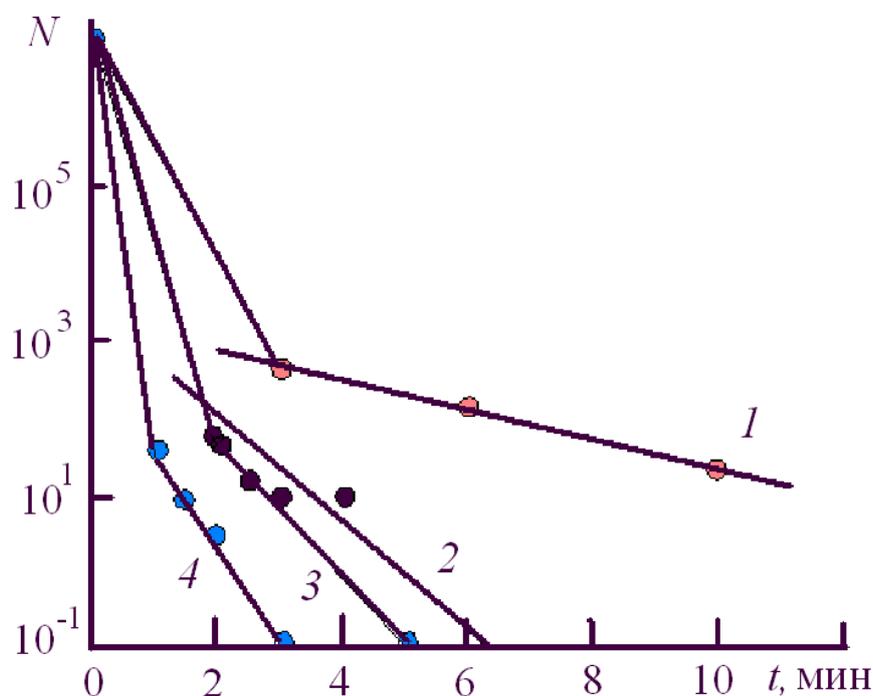


Рис. 145. Кривые выживания спор *B. subtilis* под действием только УФ-излучения плазмы газового разряда (1, 3) или только нейтральных химически активных частиц (2, 4). Разряд в воздухе (1, 3) и кислороде (2, 4).

5.3.2. Сшивание и модифицирование поверхностных физико-механических характеристик в плазме инертных газов

Под действием плазмы инертных газов (Ar , He , Ne) наряду с травлением и очисткой происходит образование межмолекулярных сшивок в поверхностном слое полимера. Выход сшивок и предельная концентрация их в поверхностном слое зависят как от условий обработки так и, в большей степени, от структуры полимера [178, 179, 180]. Сшива-



ние приводит к созданию барьерного слоя, снижающего диффузию токсичных низкомолекулярных продуктов на поверхность изделия, а также повышает микротвердость и поверхностную износостойкость полимера [181]. Как и в случае гамма-облучения полимеры при обработке в плазме делятся на сшивающиеся (ПЭВП, ПВХ, ПДМС) и деструктурирующие (ПТФЭ, ФЭП). Сшивание меняет мобильность полимерных цепей, что оказывает влияние на процессы адгезии и роста клеток на поверхности. Например показано, что существует некая оптимальная величина подвижности макромолекул на поверхности ПДМС, при которой реализуются наилучшие условия присоединения и размножения фибробластных клеток мыши L-929 [182].

Эффект сшивания под действием плазмы инертных газов может быть также использован для иммобилизации низкомолекулярных биосовместимых соединений и различных функциональных групп на поверхности полимера. Например, обработку в плазме Ar использовали для «пришивки» сополимера Pluronic™ 120, отличающегося высокой биосовместимостью, на поверхность полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) [183, 184]. Три-блок-сополимер (ПЭО/ПП/ ПЭО) Pluronic™ 120 вначале наносили на поверхность полимера путем физической адсорбции из раствора, а потом «пришивали» посредством обработки в аргоновой плазме при низком давлении. Аналогичную методику использовали для ковалентной иммобилизации сульфогрупп на поверхности ПЭ [185]. В этом случае ПЭ погружали в водный раствор sodium dodecane sulfate (SDS), а затем высушивали и обрабатывали в ВЧ-плазме аргона при давлении 0,07 мбар. Химически несвязанные с поверхностью сульфогруппы отмывали затем в воде. Ковалентно связанные с поверхностью сульфогруппы (одна сульфогруппа на 127A) могут являться центрами для иммобилизации белков или других биологически активных соединений.

Сшивание поверхностного слоя может быть эффективно использовано также для модифицирования биodeградируемых материалов. Изменением плотности сшивки в поверхностном слое можно менять скорость деградации, а также влагопоглощение биodeградируемого материала.

5.3.3. Функционализация и регулирование гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности полимеров в плазме газового разряда

Так как большинство биологических сред является водными растворами или содержат воду, то смачиваемость или степень гидрофильности поверхности полимера имеет большое значение для биосовместимости. В частности гемосовместимость в значительной степени определяется смачиваемостью и величиной свободной поверхностной энергии полимера. Используя обработку медицинских полимеров в плазме кислородсодержащих (O_2 , CO_2 , SO_2) или азотсодержащих газов (N_2 , NH_3), можно варьировать в широких пределах степень гидрофильности и поверхностную энергию биоматериала посредством генерации различных полярных групп на его поверхности, регулируя тем самым процессы адсорбции белков и адгезии клеток. Обработка в плазме инертных газов (Ar, He) в конечном итоге так же приводит к гидрофилизации и образованию полярных



кислород-содержащих групп на поверхности полимера. Это происходит как вследствие реакций радикалов, образующихся под действием плазмы, с кислородом воздуха, так и из-за участия в процессе обработки кислородсодержащих примесей атмосферного происхождения (O_2 , CO_2 , H_2O), всегда присутствующих в низковакуумных плазмохимических установках.

Биодеградируемые полимеры, такие как полилактидные и полигликолевые кислоты, широко используются для регенерации сосудистых тканей и тканевой инженерии. Обработка этих полимеров в аммониевой плазме приводит к значительному ускорению процессов осаждения и роста клеток фибробластов мыши и других клеток животных. Это проявляется в том, что регенерируемая поверхность за четыре дня возрастает более чем на порядок величины. Обработка в плазме SO_2 эффективно повышает адгезию фибронектина на поверхности сополимера поливинилхлорида и этиленвинилацетата, материала, применяемого при изготовлении ряда имплантатов.

5.4. Плазмохимические методы переработки отходов

В различные периоды истории усилия многих поколений специалистов в области общественного здравоохранения были направлены на ликвидацию антисанитарных условий существования человека. Это стало особенно заметно в конце XIX века, когда теория и практика общественного здравоохранения достигли понимания необходимости улучшения условий жизни и быта людей. Одной из главных проблем в этой области являлась и является проблема сбора и удаления отходов жизнедеятельности человека, а с развитием и ростом промышленного производства значительных количеств отходов промышленности, зачастую представляющих наибольшую опасность. Также с течением времени происходило постоянное изменение характера и состава отходов. Так с начала XIX века в них с все возрастающим количеством появляется бумага и стекло. В XX веке в связи с успехами в области органической химии в отходы начинают попадать значительные количества различных пластмасс и каучуков.

По мере накопления опыта обращения с отходами становилось ясно, что даже при жестких нормах, введенных в последнее время в развитых странах, размещение отходов на свалках, полигонах, захоронение их в земле и под водой не гарантирует нейтрализации их вредного действия. В связи с этим стали проводиться исследования по их обезвреживанию и вторичному использованию (рециклингу).

Идеальным процессом переработки отходов является их 100% рециклинг, но в силу различных причин это может быть достигнуто только для некоторых выделенных типов отходов. Что же делать с оставшейся массой смешанных отходов? Как оградить окружающую среду и человека от их вредного воздействия? Обзору существующих технологий и методов и посвящен этот раздел.

Объем отходов, подлежащих переработке, постоянно растет и в планетарном масштабе составляет многие миллионы тонн (см. табл. 28) [186]. В США в год образуется



230 млн. тонн только муниципальных отходов, что составляет 2 кг отходов на человека в день (данные 2001 года).

Таблица 28. Общее количество отходов, образовавшихся в странах Европы за 2000 год

Страна	Количество отходов, млн. т	Страна	Количество отходов, млн. т
Австрия	47	Ирландия	41
Бельгия и Люксембург	30	Испания	223
Дания	12	Швеция	66
Финляндия	61	Великобритания	422
Франция	601	Норвегия	35
Германия	277	Швейцария	9
Греция	33	Чехия	89
Италия	107	Венгрия	69
Нидерланды	53	Польша	137
Португалия	5	Турция	57
Итого. 2374			

Объемы отходов, ежегодно образующихся в России, представлены на Рис. 146 [187]. Всего 185 млн. тонн бытовых, промышленных, сельскохозяйственных отходов.

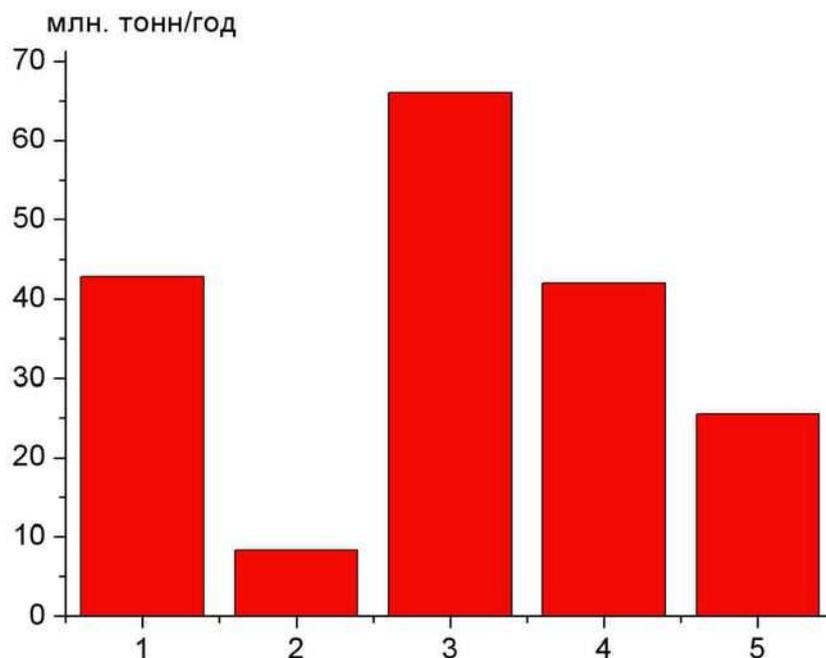


Рис. 146. Объемы отходов, образующихся ежегодно в России: 1 - твердые бытовые отходы; 2 - отходы, содержащие нефть и нефтепродукты; 3 - отходы, содержащие уголь; 4 - древесные отходы; 5 - сельскохозяйственные отходы



Ситуацию с токсичными отходами отображает табл. 29 [188].

Таблица 29. Основные показатели, характеризующие объемы образования и утилизации токсичных отходов в России в 1999-2001 гг.

Показатель	Ед. изм.	Годы		
		1999	2000	2001
Количество учтенных предприятий	тыс. ед.	10.1	12.1	134
Накоплено токсичных отходов на начало года	млн. т	1781.5	2040	1905
Образовалось токсичных отходов за год	млн. т.	108	127.5	139.2
I класса опасности	млн. т.	0.3	0.4	0.4
II класса опасности	млн. т.	2.8	1.9	1.9
III класса опасности	млн. т.	5.1	9.1	7.3
IV класса опасности	млн. т.	99.8	116.1	129.5
Использовано и обезврежено токсичных отходов от общего количества образовавшихся отходов	%	34.4	36.1	36.5

В развитых странах рециклингу подвергается до 40% всей массы отходов (по некоторым видам отходов этот показатель достигает 90%). Оставшиеся отходы подвергаются обезвреживанию. Увеличение этого показателя возможно только при принятии специальных мер таких, как отдельный сбор отходов, учет необходимости рециклинга уже на стадии проектирования и разработки (автомобильная промышленность, бытовая техника) и т.п.

В настоящее время наиболее распространенными методами являются складирование на полигонах и термическое (огневое) обезвреживание отходов.

5.4.1. Плазменные методы переработки твердых отходов

Широко применяемые в настоящее время методы термической переработки отходов практически доведены до технического совершенства. Но существует одна проблема, которая поставила крест на всех технологических достижениях, и привела к тому, что все больше и больше стран с развитой индустрией сжигания отходов отказываются от ее дальнейшего развития и ищут альтернативные способы уничтожения отходов. Это так называемая диоксиновая проблема. Дело в том, что в смешанных отходах присутствует в достаточно больших количествах хлор. Сжигание таких отходов традиционными способами вследствие неполноты сгорания исходных веществ и протекания побочных реакций, как в самом реакторе, так и в системах охлаждения дымовых газов приводит к образованию самых токсичных из известных человеку веществ - диоксинов. Для сравнения летальная доза наиболее токсичного из диоксинов – тетрахлорди-бензодиоксина составляет 1 мкг/кг. Применение систем очистки газов, способных обеспечить нормы выбросов по диоксинам, многократно увеличивает капитальные затраты и эксплуатационные расходы традиционных установок, что делает их не рентабельными.



Проведенные во многих странах мира исследования по поиску и созданию новых методов переработки отходов показали, что проведение термических процессов под действием низкотемпературной изотермической плазмы, полученной пропусканием плазмообразующего газа через электрическую дугу, позволяет минимизировать вплоть до полного исчезновения присутствие диоксинов в отходящих газах, то есть может стать решением диоксиновой проблемы.

Интервал изменения температуры таких процессов достаточно широк и составляет 1200-10000 К. Время полного превращения отходов в условиях плазмохимического процесса составляет 0.01-0.5 сек, в зависимости от природы отходов и температуры процесса.

Эффективность ввода тепловой энергии для одновременного стимулирования химических и физических изменений в веществе представлена на Рис. 147.

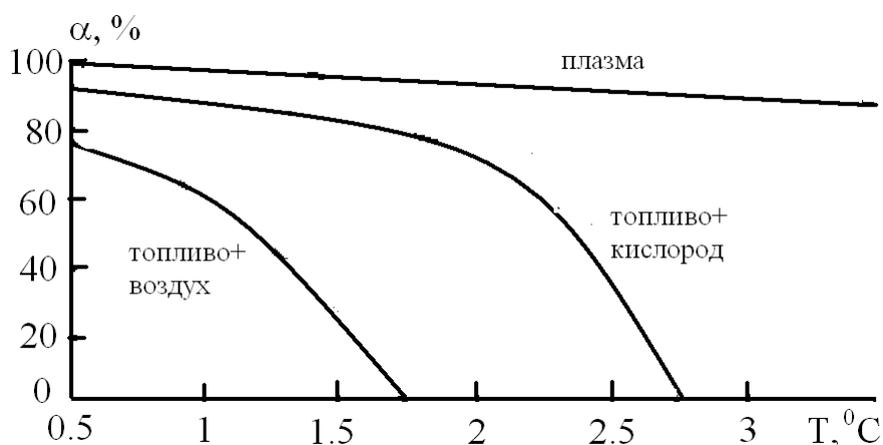


Рис. 147. График эффективности ввода тепловой энергии

График показывает отличие плазменного нагрева по сравнению с нагревом на природном топливе. Плазменные процессы обеспечивают высокие и эффективные температуры переработки, которые не могут быть достигнуты другими методами нагрева.

Полная диссоциация продуктов сгорания происходит только при температурах выше 1800 К, что связано с затратой энергии, необходимой для распада молекул на атомы. Наиболее распространенные составляющие газов промышленной технологии это CO_2 , CO , H_2O , O_2 , N_2 и H_2 . Легче всего диссоциирует диоксид углерода, а трудней всего идет образование атомарного водорода. При увеличении температуры выше 1800 К процессы диссоциации и расход тепла на них приобретают все большее значение. 3000 К - это верхний предел достижимой температуры при промышленной переработке отходов с использованием традиционных видов топлива. Традиционное сжигание не дает возможности разложить продукты на элементарные молекулы, таким образом, в системах сжигания происходит образование смолы и несгораемого углерода. Реализация технологических процессов с высокими температурами возможна только с использованием электрической энергии.



Плазменная диссоциация позволяет получить полное разложение практически всех известных органических и многих неорганических соединений до простейших атомов и молекул элементов, входящих в состав отходов. В этих условиях могут образовываться термодинамически устойчивые двух-трех атомные соединения-оксиды, гидриды, галогениды.

Высокотемпературный газовый поток за счет происходящих в нем процессов диссоциации и ионизации обладает высоким энергосодержанием. Греющая способность такого потока при воздействии на поверхность вещества на 1-2 порядка выше, чем греющая способность, которая может быть достигнута при использовании топлива. Последнее обстоятельство позволяет ускорять многие технологические процессы, связанные с обработкой материалов.

По сравнению с традиционным сжиганием плазмохимические установки имеют следующие существенные преимущества [189]:

- возможность регулирования температуры в реакторе в интервале от 1000 до 10000 К;
- глубокая деструкция отходов при одновременном уменьшении объема отходящих газов;
- многократно меньшие весогабаритные характеристики реактора и установки в целом по сравнению с печными агрегатами;
- возможность полного автоматизированного управления технологическим процессом.
- минимальные затраты времени и средств на ремонтные работы высокотемпературных источников плазмы;
- более полная конверсия углерода в оксиды углерода;
- побочные продукты плазменной переработки легко прогнозируются, безвредны и приемлемы с точки зрения охраны окружающей среды.

Как показывают оценки европейских экспертов, для переработки широкого класса отходов плазменные технологии оказываются экономически более привлекательными по сравнению с другими методами (табл. 30) [186].

Использование плазменных технологий позволяет реализовать более целенаправленный и чистый процесс и достичь следующих результатов:

- при задаче получения синтез-газа значительно более высокая конверсия углерода в CO и CO₂ (вследствие более высокой температуры процесса), а следовательно более высокая эффективность переработки первичного сырья в синтез-газ;
- значительно более высокая скорость химических процессов в реакторе за счет высокой термической и химической активности низкотемпературной плазмы, вследствие относительно высокой плотности энергии;
- возможность существенного снижения количеств токсичных веществ за счет особенностей происходящих физико-химических процессов и возможность управления этими процессами.



Таблица 30. Экономические показатели различных способов переработки отходов (для стран ЕС)

Метод переработки	Стоимость переработки, евро/т	
	мин.	макс.
Складирование на полигонах	105	160
Традиционное сжигание	100	140
Пиролиз, термолиз	90	150
Плазменный метод без получения синтез-газа	100	120
Плазменный метод с получением синтез-газа	70	80

Так как осуществление физико-химических процессов требует ввода в реактор значительного количества энергии при высокой удельной плотности, то реализация этих процессов стала возможна благодаря успехам в создании надежных и дешевых генераторов плотной плазмы - плазмотронов - как необходимого узла технологического процесса.

Заключение

Наиболее перспективными являются процессы высокотемпературной газификации и пиролиза отходов с целью получения горючего газа (синтез-газа), так как они позволяют наиболее полно использовать энергию, заключенную в отходах, и получать дополнительные коммерческие продукты (расплав металлов и силикатов). Полученный таким образом горючий газ, являясь низкокалорийным топливом, используется для получения электрической и тепловой энергии. Более чистый и богатый синтез-газ, полученный при переработке отдельных видов отходов (древесина, шины и т.п.), может использоваться в процессах органического синтеза или для получения водорода для нужд водородной энергетики.

Для проведения таких процессов требуются высокие температуры, выше 1200°C. Это определяет применение в них генераторов низкотемпературной плазмы. Являясь одновременно и теплоносителем и реагентом, плазма позволяет существенно интенсифицировать процессы в реакторах, снизить общее количество отходящих газов, уменьшить количество вторичных токсичных веществ в них и, как следствие, снизить капитальные и эксплуатационные затраты плазменных установок. Дополнительные же затраты электрической энергии с лихвой перекрываются энергией, полученной от сжигания синтез-газа.

5.4.2. Окисление двуокиси серы SO₂ в дымовых газах

Проблема утилизации больших объемов промышленных выбросов, в первую очередь выбросов тепловых электростанций, интенсифицировала исследования по разложению диоксида серы под действием пучков электронов. В работе [190] показано, что при



определенных значениях плотности тока электронного пучка окисление диоксида серы может происходить со сравнительно низкими энергозатратами в результате цепного процесса с ион-молекулярными реакциями продолжения цепи. Эксперименты были выполнены для газовой смеси 1 % SO₂ + 3,4 % H₂O + 19,6 % O₂ + 76 % N₂, полное давление смеси 740 Торр, температура смеси T = 298 К. Был использован импульсный электронный пучок длительностью 300 нс. Плотность тока пучка изменялась от 0.015 до 10 А/см², что соответствовало изменению поглощаемой газом энергии от 0.1 до 30 мДж/см³. Экспериментальная зависимость энергозатрат на разложение SO₂ от плотности тока пучка приведена на Рис. 148.

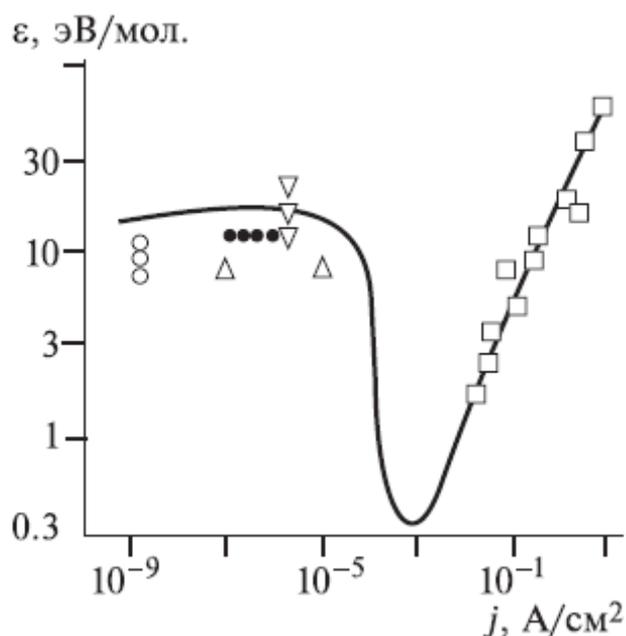


Рис. 148. Зависимость затрат энергии на конверсию SO₂ от плотности тока пучка: точки - экспериментальные данные, линия - модельный расчет [190].

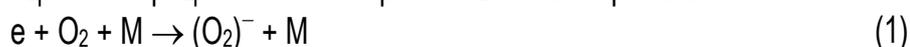
Дальнейшее развитие экспериментальных исследований цепных плазмохимических процессов в плазме, создаваемой импульсными пучками электронов, было предпринято группой Ю.Н. Новоселова в Институте электрофизики УрО РАН. В работах [191, 192] представлены результаты комплексных экспериментальных исследований воздействия импульсных пучков электронов на смеси, моделирующие дымовые газы. В частности, рассмотрено влияние параметров пучка электронов, внешнего электрического поля и состава облучаемого газа на процесс его очистки от SO₂. Показано существование оптимальных значений плотности тока электронного пучка, длительности его импульса и напряженности внешнего электрического поля, при которых энергетические затраты на удаление одной молекулы SO₂ минимальны. Определена граница разделения цепного и радикального механизмов очистки по концентрации SO₂. В экспериментах использовались несколько ускорителей с широким набором параметров пучков электронов как по



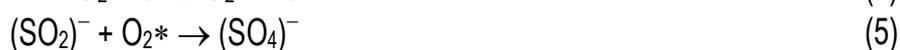
плотности тока, так и по длительности импульсов, состав исследуемых смесей варьировался в следующих пределах: (75-90) % N₂ + (10 -20) % O₂ + (0.1-5) % H₂O + (0.1-1) % SO₂.

В соответствии с моделью цепного механизма ионно-молекулярных реакций, окисление SO₂ в ионизованном дымовом газе происходит в присутствии паров воды.

Инициирование цепного процесса низкоэнергетичными электронами:



Развитие цепного процесса:



Освободившийся в реакции (9) электрон, который несет выделившуюся в этой реакции энергию, совместно с термолизованными электронами пучка может принять участие в реакциях трехчастичного прилипания, замкнув цепь плазмохимических реакций



Носителем цепи в этой модели является электрон. Конечный продукт H₂SO₄ может быть удален из дымовых газов при добавлении аммиака с образованием соли аммония.

В опытах для генерации электронных пучков микросекундной длительности применялись ускорители с плазменным катодом. Один из них формировал пучок прямоугольного сечения 10 · 100 см, плотностью тока 1-100 мА/см² и длительностью импульса от 10 до 125 мкс, при этом облучаемый объем составлял 10 л. Другой ускоритель генерировал радиально расходящийся пучок сечением 1.5 м², плотностью тока за фольгой 0.1-10 мА/см², длительностью импульса 50-120 мкс. Облучению подвергался объем 170 л. Конструкция последней установки позволяла формировать во всем облучаемом объеме самостоятельный объемный разряд с напряжением горения до 50 кВ при длине разрядного промежутка 10 см.

При радиационном разложении различных соединений величина радиационно-химического выхода продуктов слабо зависит от кинетической энергии электронов и составляет несколько молекул на 100 эВ [193]. Энергозатраты на разложение исходной молекулы соответственно равны 20-40 эВ. Если при воздействии импульсного электронного пучка механизм радиолиза диоксида серы был тем же, что и при радиолизе непрерывным пучком, то увеличение длительности импульса должно привести к увеличению степени очистки. Энергозатраты на разложение SO₂ при этом не должны меняться. Зависимость энергозатрат от длительности импульса представлена на Рис. 149 [191].



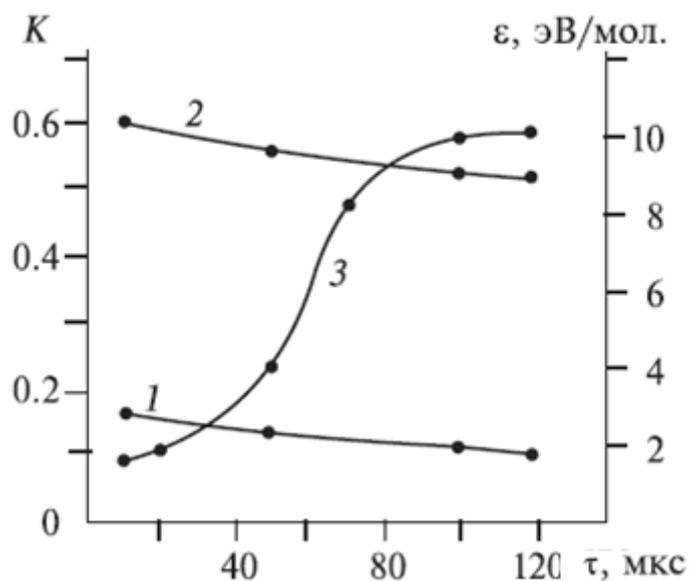


Рис. 149. Влияние длительности импульса пучка электронов на степень очистки K (1, 2) и затраты энергии ϵ (3). Содержание SO_2 : 1 – 0.1%, 2 – 1%.

Минимальное значение энергозатрат (~ 1.5 эВ/молек.) наблюдается при $\tau = 10$ мкс. Увеличение длительности импульса более 90 мкс приводит к существенному возрастанию энергозатрат до 8-10 эВ/молек., близкой к наблюдаемой в экспериментах с непрерывными электронными пучками. Зависимость параметров K и ϵ от длительности импульса электронного пучка обусловлена протеканием в ионизованном газе конкурирующих процессов. Полезными с точки зрения удаления окислов серы являются реакции (4)-(6), которые инициируются отрицательными ионами $(\text{O}_2)^-$. Однако эти ионы, так же как и образующийся в реакции (6) ион $(\text{O}_3)^-$, могут вступать и в другие реакции, в частности ион-ионной рекомбинации с положительными ионами O^+ и N^+ . Оценки показывают, что в условиях экспериментов [190, 191] характерное время рекомбинации с участием $(\text{O}_2)^-$ составляет 10-20 мкс. При больших временах убыль ионов O_2^- резко возрастает. Авторы отмечают, что применение пучков, длительность импульса которых превышает это характерное время, приводит к непродуктивным потерям ионов $(\text{O}_2)^-$, что снижает вероятность возникновения цепного механизма.

Затраты энергии на разложение SO_2 при изменении плотности тока также существенно меняются (см. Рис. 150). Вид зависимости энергозатрат от плотности тока имеет ярко выраженный минимум. При оптимальной плотности тока $j = 4$ мА/см² и добавлении в смесь 5% паров воды затраты энергии составляют 0.7 эВ/молекулу.



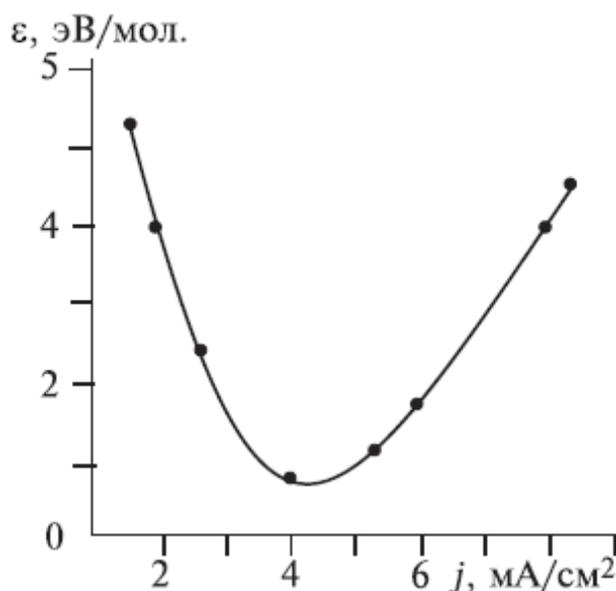


Рис. 150. Затраты энергии ϵ на удаление одной молекулы SO_2 в зависимости от плотности тока электронного пучка.

Авторы предполагают, что при оптимальной плотности тока пучка реализуется максимальная длина цепи реакций, когда освободившийся в реакции (9) электрон участвует в процессе окисления SO_2 несколько раз. В области малых плотностей тока удаление SO_2 происходит в основном по радикальному механизму, поскольку концентрация электронов в газе мала и соответственно мала концентрация ионов $(\text{O}_2)^+$. Вероятность реализации механизма (1)-(6) низка. При плотности тока выше оптимальной реакции (1)-(6) протекают при избытке электронов, идут процессы разрушения ионов $(\text{O}_2)^+$ в конкурирующих процессах, в частности отрыв электрона от $(\text{O}_2)^+$ электронным ударом.

Выполненные исследования конверсии диоксида серы при наложении электрического поля на область взаимодействия импульсного электронного пучка с смесью газов, то есть при зажигании несамостоятельного разряда показали, что уже при слабых напряженностях поля величина энергозатрат на конверсию значительно снижается. В отсутствие электрического поля при используемой в описываемых опытах плотности тока и длительности импульса тока пучка затраты энергии составляли 4.2 эВ/молек. С увеличением напряженности поля E величина ϵ снижается и при 20 -120 В/см составляет 1.5-2.1 эВ/молек. (Рис. 151, кривая 3). Дальнейшее увеличение напряженности электрического поля вызывает рост ϵ , и при $E > 1000$ В/см затраты энергии превышают 20 эВ/молек. Характерно, что в оптимальном диапазоне напряженности поля увеличение энергии, вкладываемой в газ за счет зажигания несамостоятельного разряда, не превышает 4%, тогда как величина ϵ снижается более чем в 2 раза (см. Рис. 151, кривая 3) при повышении степени очистки также в 2 раза (Рис. 151, кривые 1, 2) [191, 192].



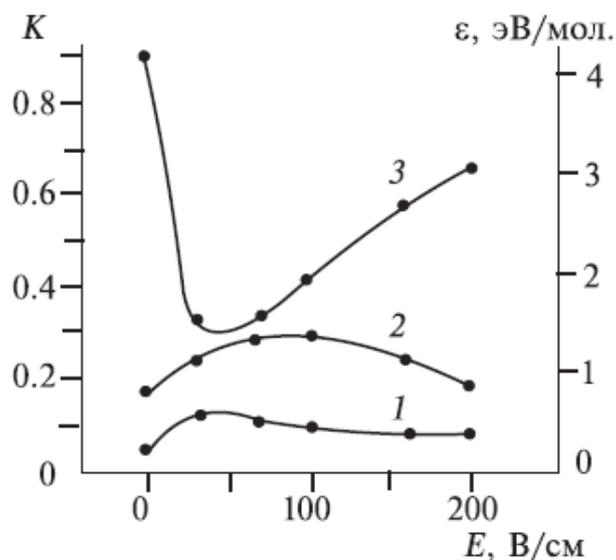


Рис. 151. Зависимость степени очистки K (1, 2) и затрат энергии ϵ (3) от напряженности электрического поля. Содержание SO_2 : 1 - 1%, 2 - 0.1%.

В смеси, содержащей (75-90)% N_2 + 10% O_2 + 5% H_2O + (0.1-1)% SO_2 , исследовалось влияние на эффективность очистки η содержания примеси SO_2 (см. Рис. 152). Получено, что зависимости η и ϵ имеют нелинейный характер.

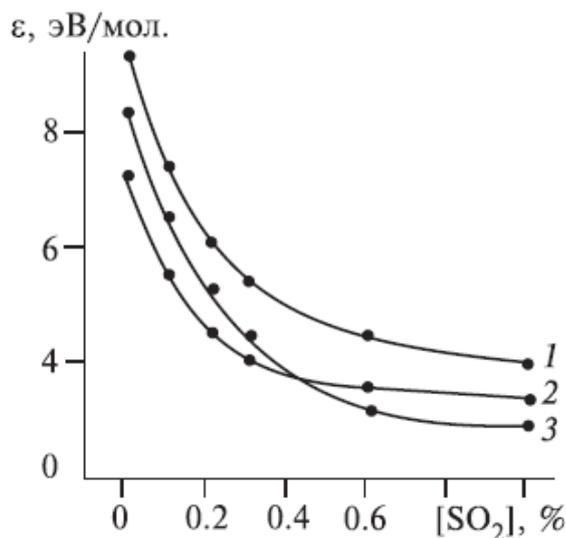


Рис. 152. Влияние содержания SO_2 на затраты энергии. Значения напряженности электрического поля в несамостоятельном разряде: 1 - 0, 2 - 30, 3 - 100 В/см.

Затраты энергии ϵ снижаются при увеличении концентрации SO_2 (см. Рис. 152). При низких концентрациях значение $\epsilon \sim 10$ -14 эВ/молек., что характерно и для непрерывных электронных пучков с малой плотностью тока. Вероятно, в этом случае осуществляется нецепной механизм окисления SO_2 . Расчеты и эксперименты свидетельствуют, что протеканию реакций окисления SO_2 по радикальному нецепному механизму соответствует минимальное значение энергозатрат 10-12 эВ/молек. Наблюдаемые значения при $[\text{SO}_2]_0$



> 0.1% ниже этого уровня, что указывает на реализацию цепного механизма. Наложение внешнего поля приводит к дополнительному снижению затрат энергии.

Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что при изменении содержания SO_2 в воздухе от 0.01 до 0.1% основным механизмом очистки является нецепной радикальный. При повышении процентного содержания SO_2 реализуется цепной механизм. С ростом $[\text{SO}_2]_0$ увеличивается скорость реакции (1), а также реакций (4)-(6), что приводит к более эффективному использованию электронов пучка в реакциях окисления SO_2 .

В реальных дымовых газах содержится достаточно большое количество паров воды (до 7-10%). Выполненные исследования показали, что они также оказывают существенное влияние как на степень очистки, так и на величину энергетических затрат (Рис. 153). В экспериментах получено, что изменение процентного содержания H_2O в смеси от 0.3 до 5% приводит к повышению степени очистки от 0.12 до 0.5 и к снижению затрат энергии от 2.2 до 0.7 эВ/молек.

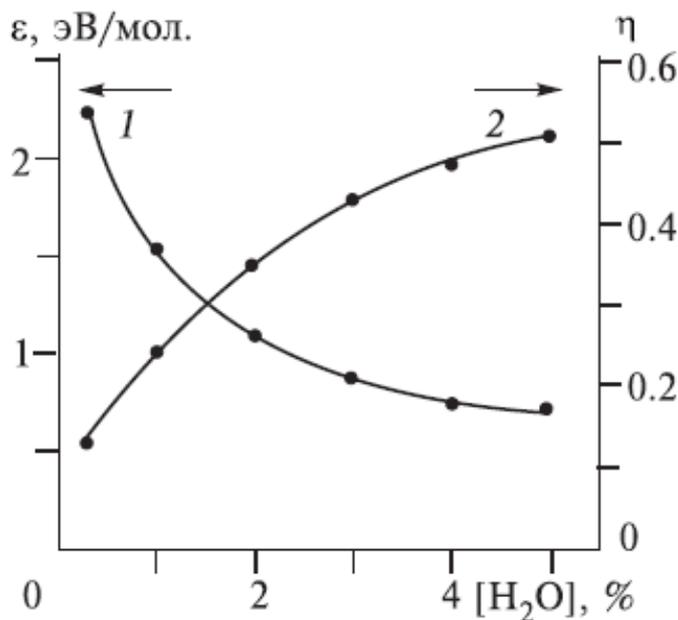


Рис. 153. Зависимости затрат энергии (1) и степени очистки (2) от процентного содержания воды.

В основе механизма (1)-(6) лежат реакции окисления SO_2 , поэтому следует ожидать влияния концентрации кислорода в дымовых газах на эффективность процесса очистки. Зависимость энергозатрат от процентного содержания кислорода, полученная в смеси с 0.1% SO_2 и 5% H_2O , представлена на Рис. 154. Видно, что влияние кислорода существенно при его малом количестве в смеси, а при $[\text{O}_2] > 10\%$ изменение значений ϵ не наблюдается. Вероятно, здесь реакции (3.3), (3.5) и (3.6) протекают при значительном избытке O_2 .



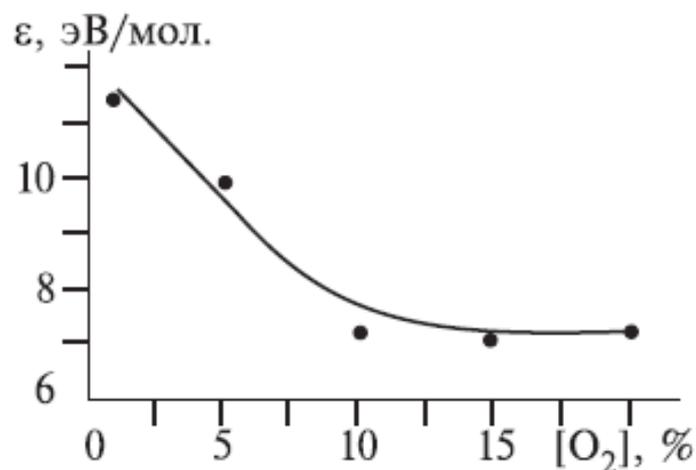


Рис. 154. Зависимость затрат энергии от процентного содержания кислорода.

В работе [194] приведены результаты процесса удаления SO_2 при обработке газовой смеси несамостоятельным объемным разрядом, поддерживаемым микросекундным электронным пучком. Обнаружено смещение оптимальной величины напряженности электрического поля, соответствующей минимальным энергозатратам на очистку, в область более сильных полей (от 30 В/см до 100 В/см) при снижении начальной концентрации SO_2 от 1% до 0.01%. Для объяснения полученного результата проведен дальнейший анализ и конкретизация цепного механизма окисления SO_2 , рассмотренного в [192].

В работах [194, 195] приведены результаты экспериментальных исследований влияния добавок оксида азота на конверсию оксидов серы в ионизированной газовой смеси, моделирующей состав отходящих газов тепловых электростанций. Эксперименты выполнялись на установке, созданной на основе импульсного ускорителя электронов с плазменным катодом. Электронный пучок, формируемый ускорителем, имел сечение $10 \times 100 \text{ см}^2$, энергию 200 кэВ, длительность импульса на полувысоте 5 мкс и плотность тока пучка от 4.5 до 12.5 мА/см². Через титановую фольгу толщиной 20 мкм пучок инжестировался в газовую камеру объемом 12 литров. На Рис. 155 приведены зависимости величины энергозатрат и степени конверсии от начальной концентрации NO_2 в исследуемой смеси. В отсутствие оксидов азота NO_x в ионизированной импульсным электронным пучком смеси реализуется цепной механизм удаления диоксидов серы, связанный с образованием отрицательных ионов SO_2^- . Наличие в газовой смеси оксидов азота приводит к развитию конкурирующей реакции перезарядки, которая уменьшает вероятность участия отрицательных ионов $(\text{SO}_2)^-$ в цепном процессе. При этом степень очистки смеси от SO_2 снижается. При дальнейшем увеличении содержания NO_x в смеси выше 0.1% цепной механизм конверсии диоксидов серы перестает работать и их удаление происходит в реакциях окисления SO_2 свободными радикалами и молекулами NO_2 , что приводит к некоторому возрастанию степени очистки.



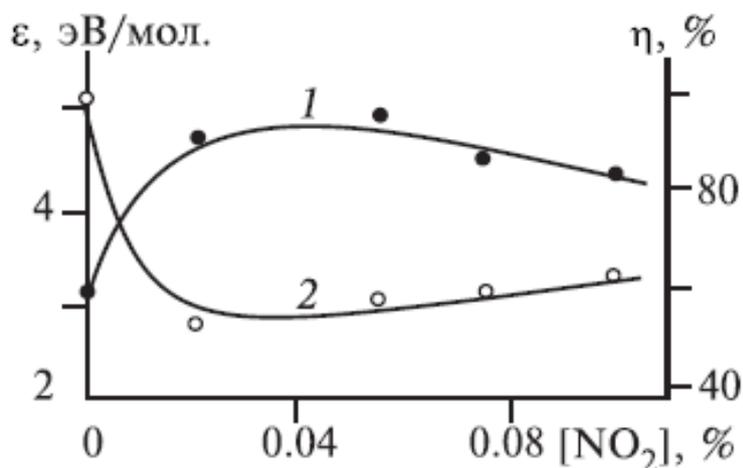


Рис. 155. Затраты энергии (1) и степени конверсии (2) при удалении диоксида серы в зависимости от начальной концентрации NO_2 . Начальная концентрация SO_2 0.36 %.

5.4.3. Деструкция оксидов азота в газообразных отходах

Оксиды азота NO и NO_2 являются основными компонентами выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, а также тепловых электростанций, работающих на природном газе, поэтому проблеме их конверсии посвящено значительное количество экспериментальных исследований.

В работе [196] приведены результаты экспериментов по удалению молекул NO и NO_2 из модельной смеси, облучаемой импульсным электронным пучком микросекундной длительности. Исследовались характеристики очистки воздушной смеси от примеси в зависимости от ее концентрации. Использовался ускоритель электронов с радиально расходящимся пучком с длительностью импульса 40 мкс, энергией электронов 250-300 кэВ и максимальной плотностью тока ~ 1 мА/см². Сечение пучка при выводе за фольгу составляло 1.44 м², облучаемый объем равен 170 л. Облучению подвергалась модельная смесь, содержащая 10% кислорода, до 87% азота, 3% паров воды и оксидов азота от 0.05 до 0.6%. На Рис. 156 приведена зависимость величины энергозатрат на конверсию монооксида азота и степени очистки от начальной концентрации NO в исследуемой смеси. Получено, что при малых концентрациях NO величина энергозатрат значительна и составляет десятки электрон-вольт на одну молекулу. Например, для содержания $[\text{NO}]_0 \sim 0.1\%$ затраты энергии составляют ~ 50 эВ/молек. Увеличение $[\text{NO}]_0$ приводит к снижению энергозатрат. При начальной концентрации монооксида азота 0.55 % величина ϵ снижается до 2 эВ/молек. Для сравнения можно указать, что энергия диссоциации молекулы NO равна 6.5 эВ, энергия диссоциации молекулярного кислорода — 5.12 эВ [2]. Это указывает на реализацию цепного механизма разложения NO .

В работах [197, 198, 199] приведены результаты экспериментальных исследований процесса удаления оксидов азота из газовой смеси, моделирующей дымовые газы тепловых электростанций, при ее ионизации импульсным пучком электронов микросекунд-



ной длительности. Ускоритель формировал радиально расходящийся электронный пучок, сечение которого за выводной фольгой составляло 1.44 м².

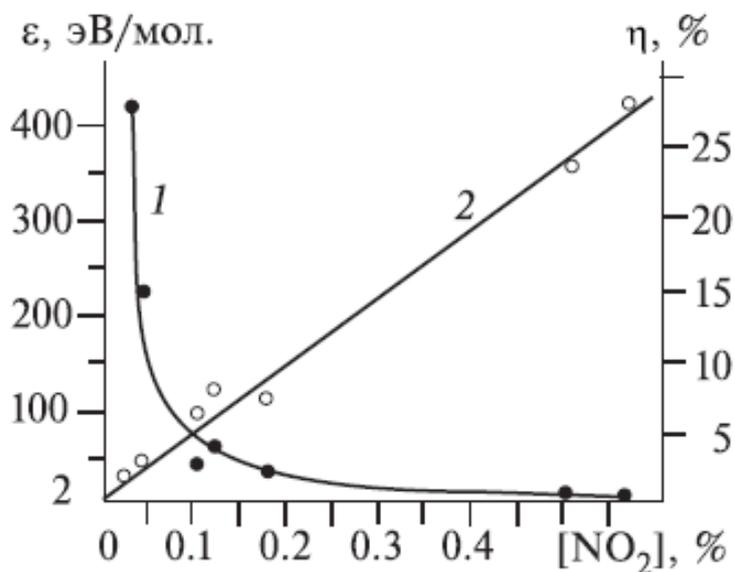


Рис. 156. Зависимости затрат энергии ε (1) и степени очистки η (2) от начального содержания примеси NO.

Энергия электронов пучка была равна 300–280 кэВ, плотность тока пучка могла изменяться от 0.2 до 1.2 мА/см², длительность импульса (на полувысоте) - от 32 до 90 мкс. Электронный пучок инжектировался в газовую камеру объемом 0.17 м³. Облучению подвергались газовые смеси с соотношением основных компонент [N₂]: [O₂] ≈ 90 : 10 и примесью NO_x.

Результаты измерений величины энергозатрат при плотности тока, равной 0.7 мА/см², и различной длительности импульса электронного пучка, которым облучалась исследуемая смесь, представлены на Рис. 157 а. Видно, что увеличение длительности импульса вызывает снижение степени очистки и увеличение затрат энергии на удаление одной токсичной молекулы. Аналогичный вид имеют зависимости этих величин от плотности тока электронного пучка (см. Рис. 157 б). Зависимости на Рис. 157 б получены при одинаковой длительности пучка, равной 32 мкс. Минимальные значения затрат энергии на разложение в этих опытах составляли величину 3–4 эВ на одну молекулу и соответствовали минимальным значениям длительности импульса и плотности тока электронного пучка, которые можно было реализовать на используемой в опытах установке. Аналогично экспериментам по разложению примеси SO₂ в воздухе, снижение степени очистки и рост энергозатрат при увеличении радиационной нагрузки импульсного пучка электронов (при увеличении длительности импульса или плотности тока) указывает на реализацию нового механизма разложения примеси.



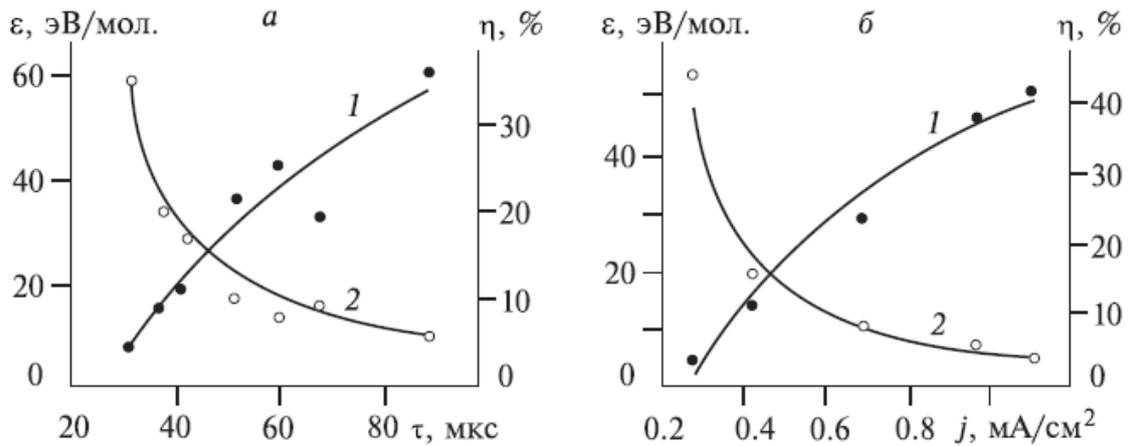


Рис. 157. Влияние длительности τ электронного пучка (а) и его плотности тока j (б) на величину затрат энергии ϵ (1) и степень очистки η (2) при начальной концентрации оксидов азота 0.1%.

Помимо параметров электронного пучка и начальной концентрации оксидов азота, характеристики процесса конверсии NO_x зависят также от содержания в смеси кислорода [199]. В реальных дымовых газах концентрация O_2 изменяется в пределах от единиц до десятка процентов. На Рис. 158 приведены зависимости затрат энергии на удаление одной молекулы примеси и степени очистки газовой смеси от концентрации кислорода [199]. Из рисунка видно, что наличие в смеси кислорода приводит к снижению степени очистки и росту затрат энергии. Увеличение процентного содержания кислорода вызывает дальнейшее ухудшение характеристики очистки.

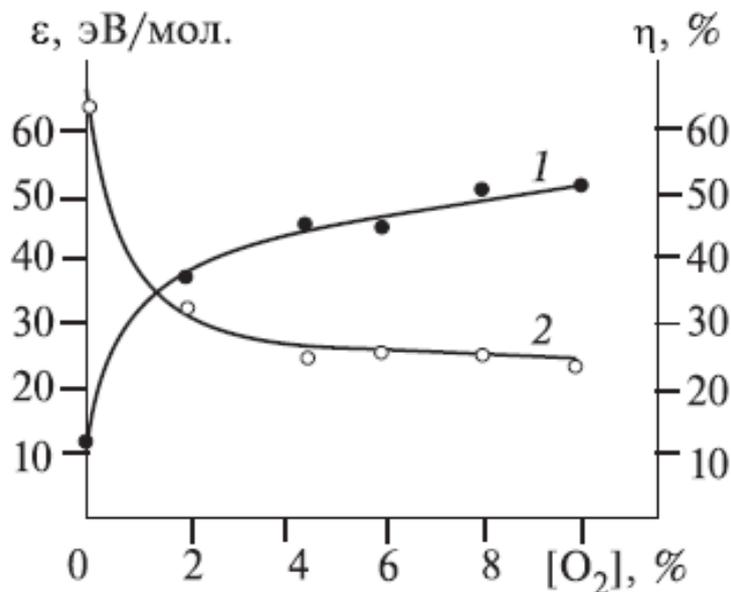


Рис. 158. Зависимость затрат энергии ϵ (1) и степени очистки η (2) от концентрации кислорода. Начальная концентрация оксидов азота 0.06%.



Авторы [197, 198] отмечают, что механизм конверсии NO_x , разработанный для условий стационарной ионизации газа и основанный на реакциях с участием свободных радикалов, не описывает экспериментальных результатов, полученных с использованием импульсных электронных пучков. В работе [198] показано, что процессы очистки дымовых газов от оксидов азота импульсными электронными пучками связаны в основном не с окислением, а с диссоциацией NO_x , которая особенно эффективно протекает в смесях с малым содержанием кислорода.

В работе [200] представлены результаты исследования разложения окислов азота импульсным электронным пучком и при совместном использовании электронного пучка и фотокатализатора (TiO_2). Параметры используемого в экспериментах электронного пучка: кинетическая энергия электронов 95 кэВ, ток пучка 120 А, длительность импульса 0.9 мкс, энергия в импульсе 4.8 Дж. На Рис. 159 показаны зависимости степени разложения оксидов азота и энергозатрат от полной энергии электронного пучка (пропорциональной числу импульсов). Исходная смесь $\text{N}_2 + \text{NO}_x$.

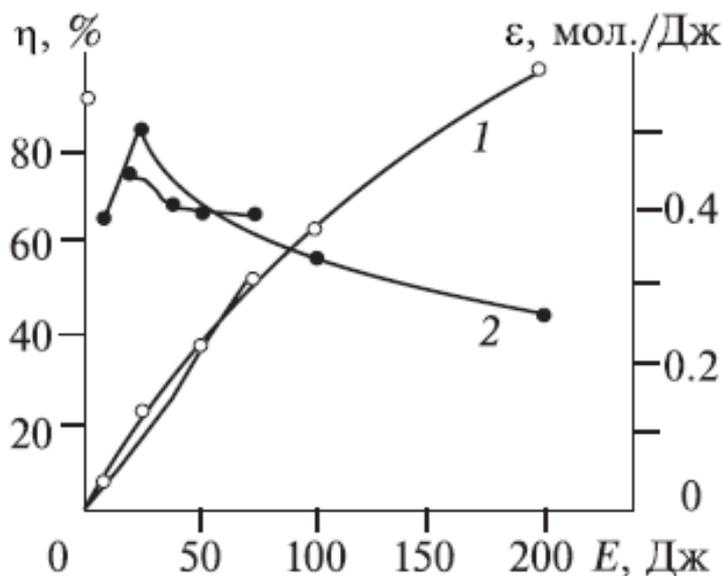


Рис. 159. Зависимость степени конверсии NO_x (1) и энергозатрат на разложение (2) от полной энергии электронного пучка. Исходная смесь 0.02 % $\text{NO}_x + \text{N}_2$.

Выполненные исследования показали, что для разложения окислов азота существует оптимальная энергия в импульсе. На Рис. 160 показаны зависимости степени конверсии и энергозатрат на разложение NO_x от энергии электронного пучка в одном импульсе для смеси 0.02 % $\text{NO}_x + \text{N}_2$.



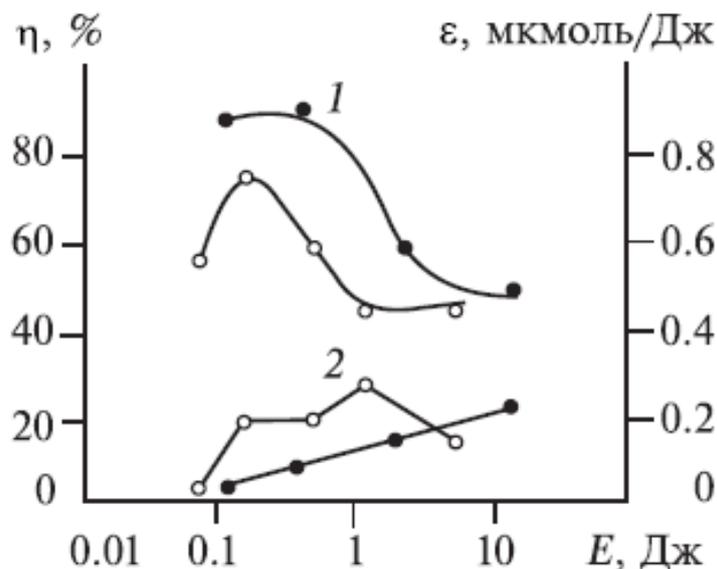


Рис. 160. Зависимость степени конверсии NO_x (1) и энергозатрат (2) от энергии в импульсе.

Для смеси окислов азота с азотом энергозатраты на разложение составили 0.4 мкмоль/Дж (26 эВ/молек.) при степени конверсии 40%. В случае использования покрытия из TiO_2 на стенках реактора эффективность разложения оксидов азота возросла. Для смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{NO}_x$ энергозатраты электронного пучка снизились до 0.925 мкмоль/Дж (10.8 эВ/молек.) при степени конверсии 25% и 0.71 мкмоль/Дж при 96%. При отсутствии катализатора для смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{NO}_x$ энергозатраты электронного пучка на разложение окислов азота равнялись 0.15- 0.2 мкмоль/Дж.

Энергозатраты на удаление NO_x , полученные в работе [200], были близки к значениям, полученным при удалении NO_x непрерывным пучком [190] и значительно выше, чем для импульсного электронного пучка большей длительности [197, 198]. Это указывает на важность для удаления оксидов азота оптимальной длительности импульса электронного пучка. Характер зависимости эффективности удаления NO аналогичен результатам, полученным при разложении SO_2 и NO импульсным электронным пучком с большой энергией в импульсе.

В работе [201] представлены результаты исследования разложения NO импульсным электронным пучком (8 МВ, 5 кА, 30 нс). Исходная смесь 0.01 - 0.1% $\text{NO} + \text{N}_2$. На Рис. 161 показаны зависимости концентрации оксидов азота от числа импульсов при разном давлении исходной смеси газов. Основные продукты разложения - азот и кислород, диоксид азота зарегистрирован в продуктах радиолиза в незначительном количестве.



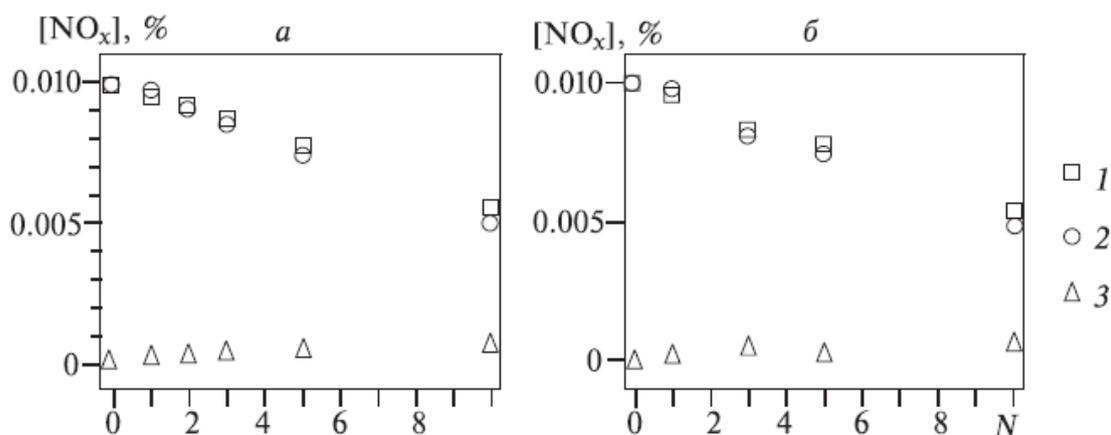


Рис. 161. Зависимость концентрации NO_x от числа импульсов электронного пучка при разных давлениях смеси газов.

Экспериментально получено, что монооксид азота эффективно разлагается под действием импульсного электронного пучка. За 10 импульсов степень конверсии составила 50% при начальной концентрации 0.01%. Авторы указывают, что при ускоряющем напряжении 8 МВ в реакторе длиной 17 см ток пучка уменьшился на 40 А. Исследования по разложению NO проведены при ускоряющем напряжении 2 МВ. Для расчета энергозатрат на разложение монооксида азота допустим, что энерговклад пучка при ускоряющем напряжении 2 и 8 МВ одинаков и равен 9.6 Дж в камере длиной 17 см. Это позволит дать оценку нижнего порога энергозатрат. Тогда энергозатраты электронного пучка при давлении 0.12 МПа составили 35 эВ/молек., а при давлении 0.27 МПа - 16 эВ/молек. Авторы отмечают, что энергозатраты на разложение NO слабо зависели от его начальной концентрации в диапазоне 0.01 - 0.1%.

Результаты исследования разложения NO_x в коронном разряде постоянного тока (dc corona discharge) представлены в работе [202]. Энергозатраты на разложение оксидов азота в этих экспериментах составили 620 эВ/молек. при степени конверсии 66%.

В работе [203] приведены результаты исследования конверсии монооксида азота в барьерном разряде (60 Гц). Состав исходной смеси атмосферного давления 17.6% O_2 + 4.35% CO_2 + 0.055% NO + N_2 . Получено, что в плазме барьерного разряда монооксид азота окислялся до диоксида азота без разложения на азот и кислород. На Рис. 162 приведена зависимость степени конверсии NO в NO_2 от энерговклада при разной температуре газовой смеси. При температуре смеси 150-200 °C и энерговкладе 100 кДж/м³ степень конверсии составила 60 %, что соответствует энергозатратам плазменной энергии на окисление монооксида азота 70 эВ/молек.



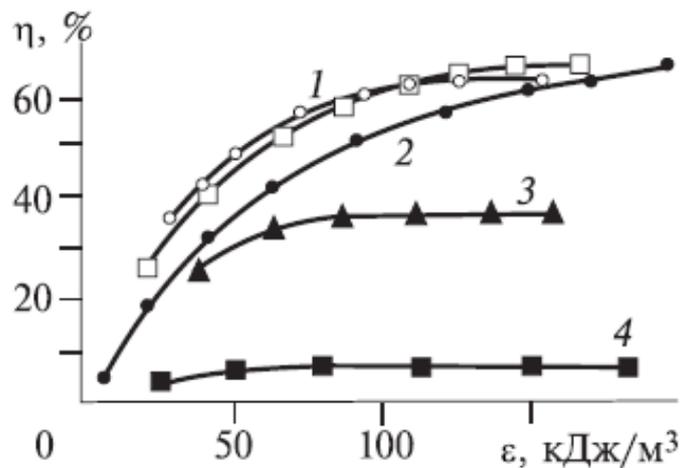


Рис. 162. Зависимость степени конверсии NO в NO₂ в барьерном разряде от величины энергозатрат при температуре газовой смеси 100-150 °C (1), 200 °C (2), 250 °C (3) и 300 °C (4).

Наряду с высокими затратами энергии на конверсию NO в плазме барьерного разряда, монооксид азота не разлагался на азот и кислород, а окислялся до NO₂. Это указывает на реализацию другого механизма конверсии, чем при воздействии импульсного электронного пучка.

В работе [204] представлены результаты исследования конверсии NO в плазме дугового разряда (50 Гц, 1-10 кВ). Исходная смесь N₂ + NO атмосферного давления. На Рис. 163 показаны зависимости концентрации монооксида азота от плазменной энергии, затраченной на разложение NO.

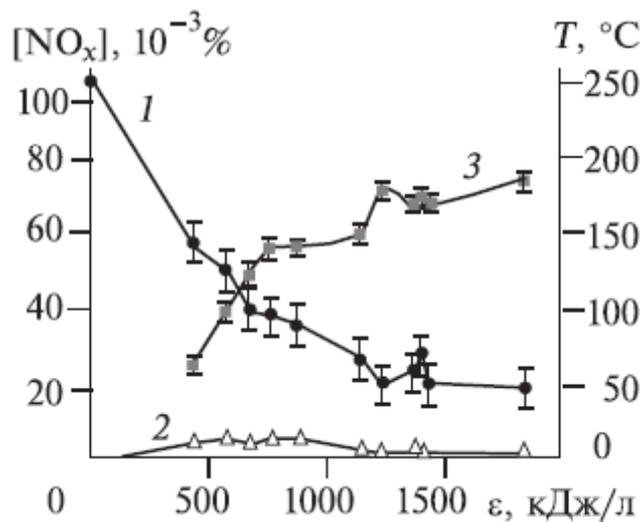
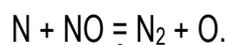


Рис. 163. Зависимость концентрации оксидов азота и температуры в реакторе от энергозатрат дугового разряда в газ.

Авторы отмечают, что в продуктах конверсии NO содержание NO₂ незначительно, поэтому убыль монооксида азота происходит в реакции



При энерговыкладе разряда 800 Дж/л получено разложение 0.06% NO, что соответствует энергозатратам на конверсию более 3000 эВ/молек.

В работе [205] описаны опыты по конверсии NO в импульсном разряде (40 кВ, 50 нс, зазор 1 см) с фотопредиионизацией (photo-triggered pulsed discharge). Исходная смесь газов NO + N₂ при давлении смеси 0.46 атм. На Рис. 164 приведены зависимости изменения концентрации NO в реакторе после воздействия разряда.

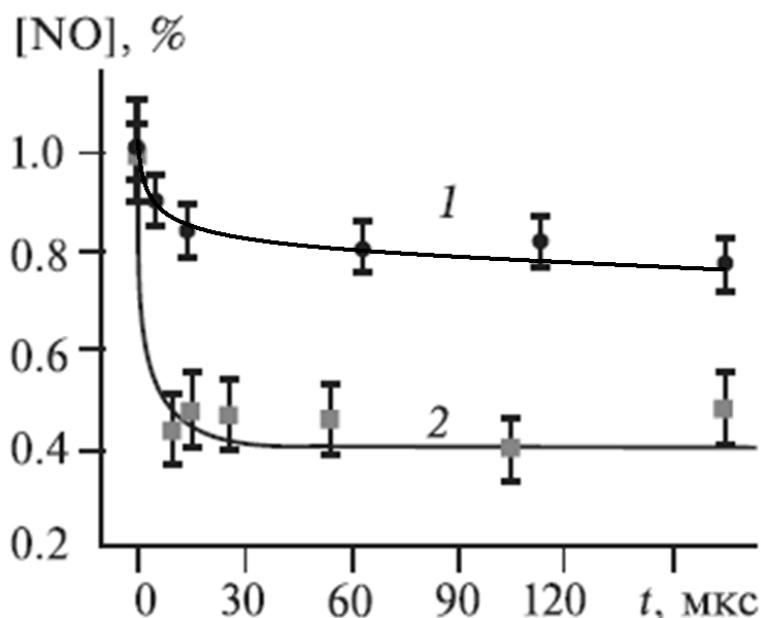


Рис. 164. Изменение концентрации монооксида азота в реакторе после разряда в смеси NO+N₂ при энерговыкладе 92 Дж/л при концентрации паров воды 2% (1) и без паров воды (2).

При энерговыкладе 92 Дж/л в реакторе объемом 50 см³ при давлении смеси 0.46 атм получено разложение 0.6% NO, что соответствует энергозатратам разряда на разложение NO 70 эВ/молек. При добавлении 2% H₂O в исходную смесь степень конверсии монооксида азота сократилась и энергозатраты возросли до 140 эВ/молек. Продукты разложения - кислород и азот.

В работе [206] для разложения монооксида азота применялся барьерный разряд (15 кВ, 20 мА, 60 Гц). Исходная смесь газов - сухой воздух и 0.02 % NO. На Рис. 165 показана зависимость концентрации оксидов азота от мощности разряда. При мощности разряда 6 Вт концентрация NO уменьшилась с 0.2% до 0.022%, что при скорости потока смеси газов 8.7 л/мин соответствует энергозатратам на разложение монооксида азота 470 эВ/молек. Из рис. Рис. 165 видно, что основной продукт конверсии - NO₂.

Выполненный обзор работ по разложению примеси (в воздухе и азоте) оксидов азота в плазме показал, что минимальные энергозатраты на конверсию получены при воздействии импульсным электронным пучком. Цепной процесс конверсии оксидов азота при воздействии различных разрядов и импульсного электронного пучка не зарегистрирован. Конверсия монооксида азота при этом идет по пути разложения на кислород и



азот, а не образование NO_2 даже при наличии в исходной смеси значительной концентрации кислорода.

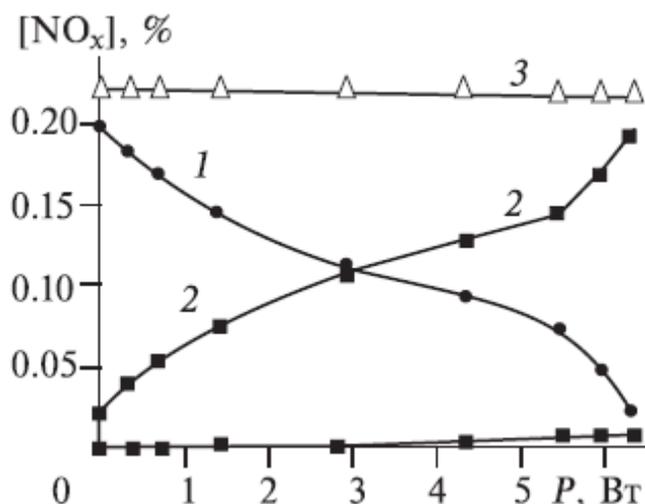


Рис. 165. Зависимость концентрации NO (1), NO_2 (2) и $\text{NO}+\text{NO}_2$ (3) от мощности разряда.

В плазме барьерного разряда реализуется реакция окисления $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ при значительно больших энергозатратах. Энергозатраты на разложение NO импульсным электронным пучком сильно зависят от величины импульсной мощности (длительность импульса, плотность тока). Полученные экспериментальные данные указывают на реализацию другого (по сравнению с непрерывным радиолизом) механизма радиолиза. При конверсии монооксида азота в смеси с азотом и кислородом при воздействии импульсного электронного пучком образуется азот и кислород без синтеза NO_2 , что очень важно для экологии.

5.4.4. Разложение органических соединений

Группой Ю.Н.Новоселова были выполнены исследования по разложению некоторых органических соединений в плазме, создаваемой импульсным пучком электронов. В работах [207, 208] представлены результаты экспериментов по удалению паров стирола из воздуха с помощью импульсного электронного пучка наносекундной длительности, а также несамостоятельного объемного разряда. Для проведения опытов использовался наносекундный ускоритель электронов РАДАН, который генерировал пучок электронов с энергией 180 кэВ, током пучка 800 А, сечением 1 см², длительностью импульса 5 нс и частотой следования импульсов 10 Гц. В опытах использовались модельные смеси на основе азота и кислорода $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 80 : 20$ при атмосферном давлении и комнатной температуре, концентрация паров стирола изменялась от 0.005 до 0.1%.

Экспериментально получено, что под действием импульсного электронного пучка происходит эффективное разложение стирола. На рис. Рис. 166 приведена зависимость параметра β от начальной концентрации паров стирола. Коэффициент β показывает, сколько необходимо ввести в газ энергии, чтобы концентрация исследуемой примеси



снизилась в 2.71 раз. Энергозатраты на разложение стирола уменьшались от 10 до 2 эВ/молек. при увеличении концентрации от 0.01 до 0.1%.

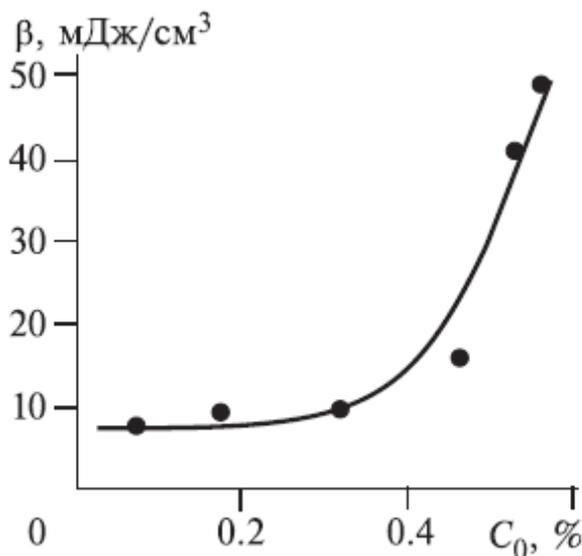


Рис. 166. Зависимость параметра β от начальной концентрации паров стирола C_0 .

При наложении внешнего электрического поля на облучаемый электронным пучком промежуток (в несамостоятельном объемном разряде) энергозатраты изменялись. Экспериментальная зависимость параметра β от напряженности поля в разряде для исходной концентрации 0.03% приведена на Рис. 167.

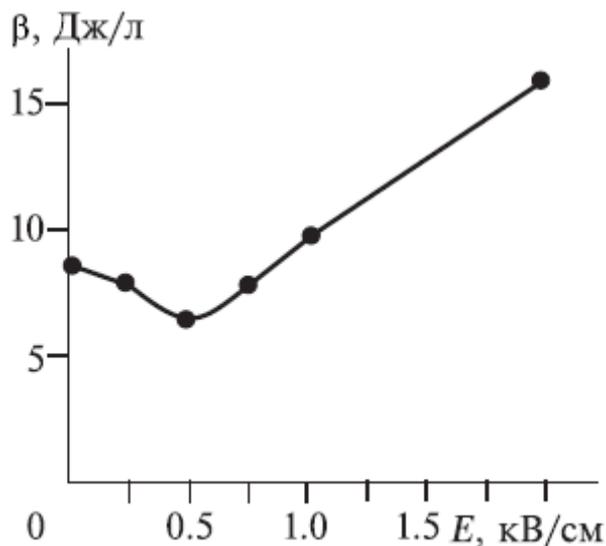


Рис. 167. Зависимости параметра β от напряженности электрического поля E .

Видно, что при напряженности 0.5 кВ/см наблюдается минимум затрат энергии. Конечным продуктом конверсии паров стирола является полистирол, зафиксированный в опытах в виде тонкой пленки, покрывающей стенки газовой камеры. В незначительных количествах зарегистрирован также продукт окисления стирола - бензальдегид. Причи-



ной его образования является взаимодействие стирола с озоном и атомарным кислородом, генерируемым под действием электронов пучка.

Экспериментальному исследованию разложения паров стирола в воздухе с помощью стримерного коронного разряда посвящена работа [209]. Для проведения исследований использовался разряд с длительностью импульса напряжения на полувывоте 60 нс, амплитудой тока 100-120 А и напряжения 70-100 кВ. В опытах использовались модельные смеси на основе азота и кислорода $N_2 : O_2 = 80 : 20$ при атмосферном давлении и комнатной температуре, концентрация паров стирола изменялась от 0.01 до 0.6%. Результаты экспериментов для различных начальных концентраций стирола при степени очистки 90 % приведены на Рис. 168.

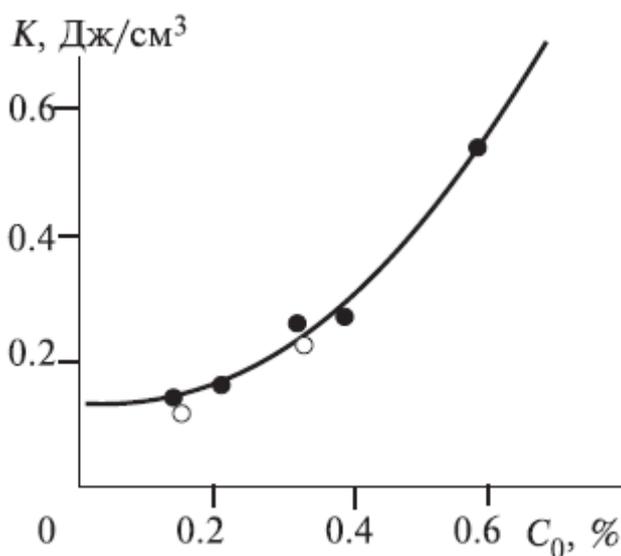


Рис. 168. Зависимость коэффициента K от концентрации паров стирола C_0 .

Коэффициент K аналогичен параметру β в работе [208] и показывает, сколько необходимо ввести в газ энергии, чтобы концентрация исследуемой примеси снизилась в e раз. Из зависимости на рис. 3.26 видно, что для уменьшения количества стирола в e раз при его начальной концентрации менее 0.01% необходимая величина вводимой в газ энергии составляет около 0.1 Дж/см³. Это соответствует энергозатратам коронного разряда на разложение стирола 370 эВ/молек.

Результаты исследования разложения паров метилметакрилата (ММА) в смесях азота с кислородом под действием импульсного пучка электронов представлены в [210]. В качестве источника быстрых электронов использовался наносекундный ускоритель РАДАН. Для смеси паров ММА с азотом и кислородом ($N_2:O_2 = 80 : 20$) при одинаковой величине введенной в газ энергии 2 Дж/л в области повышенной концентрации ($C_0 = 0.09$ %) энергозатраты электронного пучка составили около 1.8 эВ/молек. При уменьшении начальной концентрации до 0.02% затраты энергии возросли до 5 эВ/молек. Авторы отмечают высокую эффективность удаления ММА из загрязненного воздуха с помощью импульсного электронного пучка.



В [211] представлены результаты экспериментального исследования разложения малых количеств акролеина ($\text{CH}_2 = \text{CHCOH}$) в воздухе, облучаемом импульсным электронным пучком. Для проведения опытов использовалась установка на основе ускорителя РАДАН. Показано, что уменьшение концентрации примеси в зависимости от введенной в газ энергии удовлетворительно описывается экспоненциальным законом. Получено эмпирическое выражение, позволяющее прогнозировать величину энергетических затрат при заданной начальной концентрации акролеина и требуемой степени очистки. При начальной концентрации акролеина 0.1% и степени очистки 80% значения энергозатрат электронного пучка на одну молекулу составили 2.9 эВ, что также ниже энергии разложения акролеина (3.9 эВ). Важно отметить, что в исходной смеси содержалось всего 0.1% акролеина, а расчет энергозатрат выполнен из условия использования всей энергии пучка на его конверсию.

На основе самосогласованной модели в работе [212] проведен численный анализ кинетики плазмохимических реакций, инициируемых в низкотемпературной плазме газового разряда в смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ атмосферного давления. Рассмотрен цепной механизм образования радикалов в ионно-молекулярных процессах с участием молекул воды и кислорода, который позволяет значительно сократить затраты энергии на получение продуктов окисления. Показано, что в условиях несамостоятельного разряда атмосферного давления, инициируемого электронным пучком, энергозатраты на образование молекулы метанола могут быть в 4-5 раз меньше, чем в самостоятельном разряде, и составлять несколько единиц электрон-вольт.

5.4.5. Разложение фторидных соединений

Фторидные соединения широко используются в технологических переделах производства редкоземельных металлов, изотопного обогащения [213]. Наиболее энергоемкая стадия такого процесса - восстановление металла из его фторидного соединения. Перспективно использование неравновесных процессов, позволяющих снизить производственные потери.

В работе [214] приведены результаты опытов по разложению гексафторида серы в смеси с азотом, представлены данные по изменению состава смеси газов в реакторе, измеренные масс-спектрометром, энергозатраты электронного пучка на диссоциацию фторидного соединения. Проведено термодинамическое моделирование низкотемпературной плазмы N_2 и SF_6 газовых сред при инъекции электронного пучка.

Экспериментальные исследования по разложению гексафторида серы были выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500. Кинетическая энергия электронов составляла 450...500 кэВ, полная энергия электронов за один импульс в данных экспериментах равнялась 90 Дж. Длительность импульса на полувысоте составляла 60 нс, диаметр пучка 5 см, плотность электронного тока на входе реактора не превышала 0,4 кА/см². Электронный пучок инжектировался в замкнутый реактор через анодную фольгу (Al, 130 мкм) с торца. Реактор – цилиндр из нержавеющей стали с



внутренним диаметром 14 см и объемом 3 л. Давление в реакторе и энерговклад электронного пучка в газ контролировали малоинерционным дифференциальным датчиком давления [215]. Состав исходной реагентной смеси и изменение состава смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка измеряли масс-спектрометром MX-7403. Изменение содержания компонент газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика масс-спектра.

Выполненные экспериментальные исследования показали, что в условиях плазмы импульсного электронного пучка эффективно происходит разложение гексафторида серы. Для смеси $SF_6 + N_2 + Ar$ получено, что энергозатраты электронного пучка на диссоциацию одной молекулы SF_6 составили 5 эВ. Аргон использовали для нормирования масс-спектров. Энергозатраты электронного пучка на разложение гексафторида серы в смеси с азотом были меньше стандартной энтальпии образования SF_6 , равной 1207 кДж/моль (12,4 эВ/молекулу). Это указывает на реализацию цепного процесса, инициируемого импульсным электронным пучком. При радиолизе импульсным электронным пучком смеси гексафторида серы с азотом не зафиксирована убыль азота. Поэтому источником энергии на разложение гексафторида серы была не экзотермическая реакция синтеза трифторида азота, а другие экзотермические процессы. Вероятно, что наиболее существенный вклад в разложение гексафторида серы вносит ионно-кластерный механизм цепной реакции. Наличие атомов серы и буферного газа (азота, гексафторида серы и др.) способствует формированию кластеров.

В работе [216] представлены результаты экспериментального исследования разложения гексафторида серы в смеси с водородом под действием импульсного электронного пучка. Приведены данные изменения состава смеси газов в реакторе, измеренные масс-спектрометром, затраты энергии электронного пучка на диссоциацию фторидных соединений. Проведено математическое моделирование низкотемпературной плазмы H_2 и SF_6 газовых сред при инъекции электронного пучка. Работы выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500. Реактор – цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 14 см и объемом 3 л.

Выполненные исследования разложения гексафторида серы в смеси с водородом под действием импульсного электронного пучка показали, что радиолиз SF_6 протекает по цепному механизму. Значения затрат энергии электронного пучка на разложение SF_6 меньше 2 эВ/молек. и, соответственно, меньше стандартной энтальпии образования SF_6 . Основные пики, характерные для продуктов диссоциации SF_6 , соответствуют $m/e = 64$ (димер серы), 68 и 86. На Рис. 169 показано изменение площади пиков, соответствующих гексафториду серы, водороду и димеру серы, с увеличением поглощенной дозы импульсного электронного пучка.



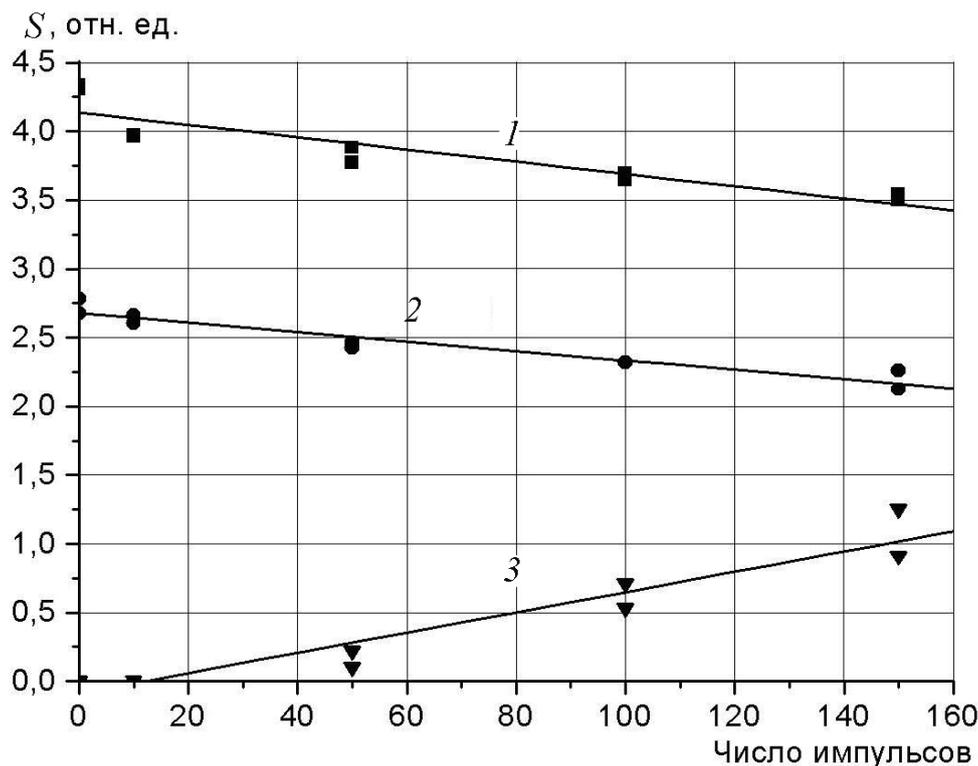


Рис. 169. Зависимость площади пиков от числа импульсов электронного пучка: 1) гексафторид серы SF_5^+ , 2) H_2^+ , 3) димер серы $2S^+$. Значения площади пика водорода увеличены в 20 раз, димера серы – в 50 раз.

Расчет низкотемпературной плазмы H_2 и SF_6 был проведен на компьютере с использованием автоматизированной системы термодинамических расчетов «TERRA» [217]. Расчеты выполнялись для интервала температур 300...10000 К и интервала давлений исходной смеси 0,01...0,1 МПа. Конечным результатом расчетов были значения равновесных мольных концентраций химических соединений (моль/кг), образование которых в данных условиях термодинамически возможно. На их основе построены графики зависимостей мольных концентраций образующихся химических соединений исследуемой системы от температуры и давления. Расчеты проводились для смесей H_2 и SF_6 в следующих мольных соотношениях: и S:F:H-32:114:2. Часть данных расчётов представлена на Рис. 170. В случае плазмы H_2 и SF_6 в области низких температур стабильными продуктами разложения гексафторида серы в смеси с водородом являются HF, H_2F_2 и SF_4 . Расчеты показывают возможность образования конденсированной фазы мономера серы, димера серы и других кластеров. В равновесных условиях в области низких температур димер серы и другие кластеры распадаются.

В работах [216, 218, 219, 220] представлены результаты экспериментального исследования разложения гексафторида вольфрама в смеси с азотом под действием импульсного электронного пучка. Приведены данные изменения состава смеси газов в реакторе, измеренные масс-спектрометром, затраты энергии электронного пучка на диссо-



циацию фторидных соединений. Проведено математическое моделирование низкотемпературной плазмы H_2 и SF_6 газовых сред при инъекции электронного пучка.

Работы выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе

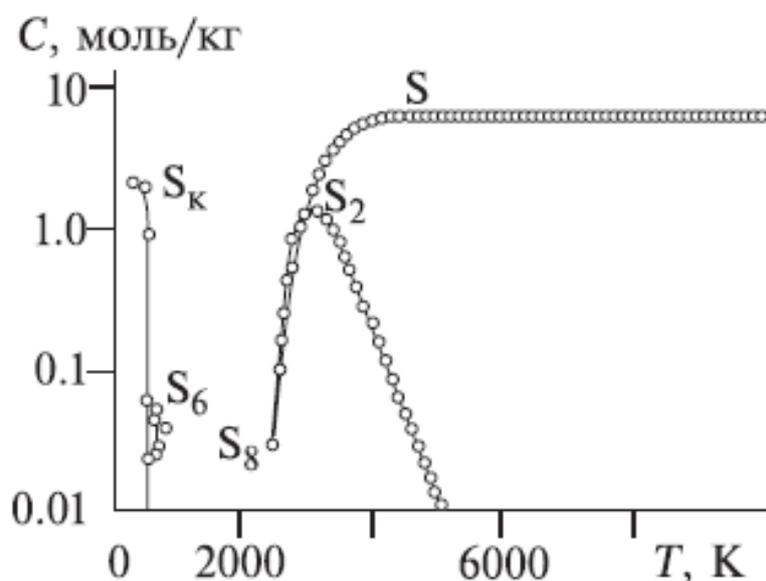


Рис. 170. Расчетные значения молярных концентраций серы в низкотемпературной плазме H_2 и SF_6

ТЭУ-500. При инъекции электронного пучка в плазмохимический реактор, наполненный смесью WF_6+N_2+Ar , зафиксировано образование пленки на стенках реактора. После напуска воздуха она приобретает темно-синий цвет. Толщина пленки, определенная методом вторичной ионной масс-спектрометрии, составляла около одного микрометра, поэтому цвет пленки в основном определялся ее химическим составом, а не ее толщиной. Оксиды, фториды и оксифториды вольфрама, как и большинство соединений поливалентных металлов, имеют разнообразную окраску. Гексафторид вольфрама бесцветен, WF_4 – красно-коричневый, WOF_2 – черного цвета; WOF_4 – бесцветен. Известно, что соединение $WO_{2,96}F_{0,04}$ имеет темно-синий цвет [221].

Рентгеноструктурный анализ вещества пленки показал, что это $W_{20}O_{58}$ (определение по 9–11 пикам). Следовательно, при напуске воздуха в реактор происходит окисление осажденного вольфрама до $W_{20}O_{58}$. Для компактного вольфрама в присутствии кислорода характерно окисление до диоксида вольфрама [222]. Но выполненные исследования разложения гексафторида вольфрама и тетрахлорида кремния импульсным электронным пучком показали, что в наших условиях металлы из газо-фазных соединений восстанавливаются в основном с образованием ультрадисперсных частиц.

Средняя плотность покрытия, образуемого на стенках реактора после инъекции электронного пучка, составляла $6 \pm 0,5$ г/см³ при плотности металлического вольфрама 18,6...19,1 г/см³. Это также указывает на высокую дисперсность образуемого покрытия. Ультрадисперсные порошки вольфрама, имеющие размеры менее 10 мкм, пирофорны и сгорают на воздухе с образованием высшего оксида.



Затраты энергии электронного пучка на разложение одной молекулы WF_6 не превышали в наших условиях 0,24 эВ. Причиной аномально низких энергозатрат (существенно меньших энтальпии образования гексафторида вольфрама – 17,8 эВ [2]) на восстановление вольфрама из WF_6 при воздействии импульсного электронного пучка является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе. Исследование затухания звуковых волн, формируемых в реакторе при инъекции электронного пучка, показало, что коэффициент поглощения звуковых волн при вводе электронного пучка в газофазный гексафторид вольфрама в 14-15 раз выше, чем расчетное значение с учетом затухания гармонических колебаний в замкнутом цилиндрическом реакторе [215]. На Рис. 171 показана зависимость коэффициента поглощения энергии звуковых колебаний в реакторе от давления для разных газов.

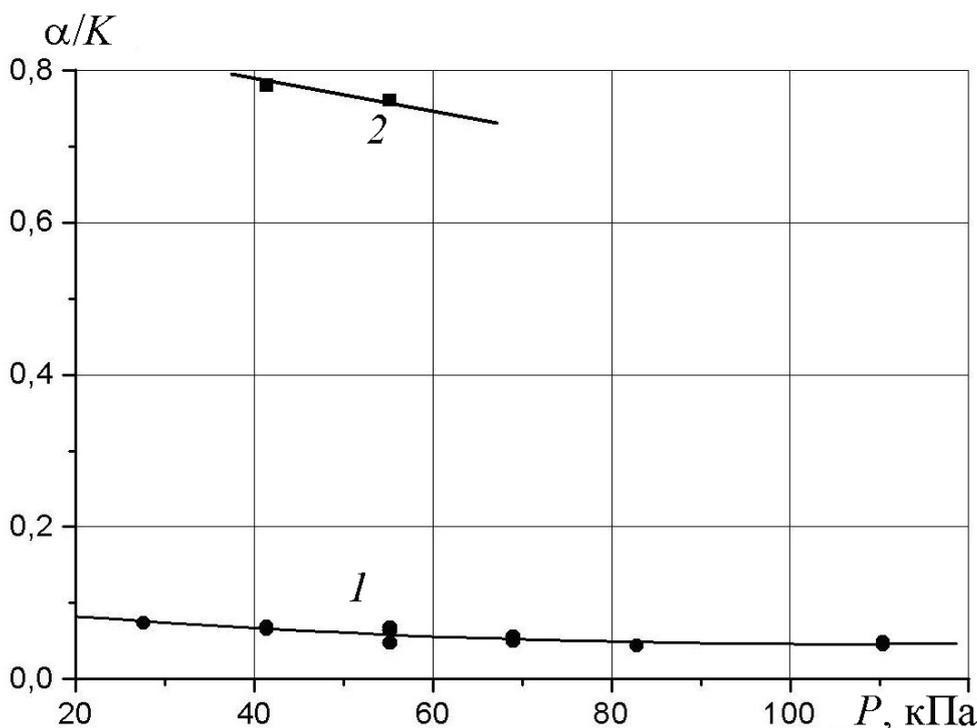


Рис. 171. Зависимость нормированного коэффициента поглощения звука (α/K) в реакторе от давления: 1) N_2 , Ar, O_2 ; 2) WF_6

Для сопоставления коэффициентов поглощения в разных газах величину α нормировали на коэффициент K , учитывающий теплофизические свойства газов. Точки соответствуют экспериментальным данным, кривая 1 – расчет по формуле, учитывающей поглощение при отражении от торцов реактора и боковых стенок при распространении вдоль реактора. Для азота, аргона и кислорода расхождение расчетных и экспериментальных значений не превышает 30%. Кривая 2 соответствует экспериментальным значениям коэффициента поглощения звуковых волн в парофазном гексафториде вольфрама. Значительное увеличение коэффициента поглощения при этом может быть обусловлено образованием кластеров в реакторе при инъекции электронного пучка.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В заключении следует отметить другие перспективные направления практического применения сильноточных импульсных электронных пучков. Исследования разложения жидкофазных углеводородов при нагревании показали, что процесс реализуется как цепной (термический крекинг). При низких температурах, когда в отсутствие излучения термическое инициирование реакции не происходит, при радиационном облучении возникают активные центры - свободные радикалы, которые могут начать цепную реакцию крекинга углеводородов. Взаимодействие радикалов, содержащих малое число атомов углерода, с исходным углеводородом - ярко выраженный цепной процесс, инициирование его происходит радикалами, образованными за счет излучения. Такая цепная реакция радиационно-термического крекинга будет проходить при температуре на 150-200 градусов ниже температуры обычного термического процесса с той же удельной скоростью, так как излучение облегчило наиболее энергоемкую стадию - термическое инициирование реакции. Кроме того, при достаточной длине цепи электрофизическая установка - источник плазмы обеспечивает незначительную часть полных затрат энергии на химический процесс. Основным источником энергии в этом случае - тепловая энергия исходного вещества или энергия экзотермических элементарных химических реакций цепного процесса (например, реакции окисления или полимеризации). Это позволяет значительно снизить энергозатраты на проведение химического процесса. Проведение химического процесса при низкой температуре позволяет синтезировать соединения, неустойчивые при более высоких температурах или селективность синтеза которых при высоких температурах низка. Перечисленные особенности протекания цепных химических процессов в плазме импульсного электронного пучка показывают перспективность их применения в нефтехимическом производстве.

Но при взаимодействии ионизирующего излучения с веществом в жидкой фазе основная часть вторичных электронов, образующихся в результате ионизации среды, имеет благодаря своей сравнительно низкой энергии довольно малый пробег и поэтому производит ионизацию и возбуждение в локальной области, в непосредственной близости от места своего образования. Этот наблюдаемый при радиолизе жидких сред эффект получил название «эффект клетки» Франка-Рабиновича. Влияние эффекта клетки сводится к поддержанию в течение некоторого времени высокой концентрации радикалов и долгоживущих возбужденных продуктов, образованных в шпорах, уже после завершения актов первичного возбуждения. Влияние этого эффекта особенно заметно на общем выходе продуктов радиолиза, которых в жидкой фазе образуется меньше, чем в газовой фазе. Это приводит к тому, что при температуре ниже 600 К радиационно-химический выход не превышает единиц молекул на 100 эВ.

Импульсный радиолиз жидкофазных углеводородов при низкой температуре в условиях воздействия электронного пучка с высокой плотностью тока (более 200 А/см²),



когда уже на поверхности облучаемой жидкости треки перекрываются, представляет большой интерес. При этом формируются условия, благоприятные для многократных столкновений частиц с избыточным запасом энергии на внутренних степенях свободы. Эти условия аналогичны неравновесному возбуждению газофазной среды и способствуют протеканию цепных реакций. Обязательным для создания таких условий радиоллиза является также высокая мощность поглощенной дозы излучения. Треки формируются в течение всей длительности импульса и за время радиационного воздействия релаксация возбужденных молекул, рекомбинация радикалов должны быть незначительны. Время жизни активных радикалов, образующихся в треке при радиоллизе, не превышает 10^{-7} - 10^{-8} с. Поэтому длительность радиационного воздействия не должна превышать 100 нс. Радиолиз жидких углеводородов в данных условиях не изучен и представляет научный и практический интерес для исследования механизма радиационного крекинга жидкофазных углеводородов при низкой температуре.

Другим перспективным направлением применения сильноточных импульсных электронных пучков является инициирование процесса сажеобразования в неравновесных условиях. Известно, что конверсия углеводородных топлив при горении проходит стадию формирования полициклических ароматических углеводородов. Они являются центрами образования сажевых частиц (зародышами). Для сажеобразования требуются радикалы-предшественники, поэтому процесс в равновесных условиях не идет при низких температурах. Кроме того, предшественники сажи пиролизуются и окисляются при повышенной температуре, так что процесс сажеобразования в равновесных условиях (1000 - 2000 К) завершается синтезом пироуглерода. Образование радикалов при воздействии импульсного электронного пучка на смесь углеводородных газов с кислородом может инициировать процесс формирования полициклических ароматических углеводородов при температуре ниже равновесного сажеобразования. В этих условиях процесс сажеобразования можно остановить на стадии синтеза ароматических углеводородов, если длительность внешнего воздействия не будет превышать продолжительность этой стадии. Это может позволить разработать новую технологию синтеза синтетического жидкого топлива или сложных углеводородов изомерного строения из природного газа.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Основные понятия в химической кинетике: скорость химической реакции, закон действия масс, константа скорости реакции.
2. Уравнение Аррениуса, кинетическое уравнение реакции, кинетическая схема химического процесса.
3. Понятие плазмы, радиус Дебая. Степень ионизации плазмы. Функция распределения электронов по энергии.
4. Элементарные процессы в плазме: классификация, скорость протекания элементарных процессов, сечение столкновений.
5. Элементарные процессы первого рода. Прямая и ступенчатая ионизация в плазме.
6. Процессы релаксации возбужденных частиц в плазме. Области практического применения процессов релаксации.
7. Механизм Тринора.
8. Механизмы развития электрического разряда. Таудсендовский разряд.
9. Кривая Пашена. Отклонения от кривой Пашена.
10. Виды газовых разрядов.
11. Стримерная и искровая формы газовых разрядов.
12. Пробой газа на переменном напряжении. СВЧ-разряд.
13. Типовые конструкции газоразрядных источников низкотемпературной плазмы.
14. Специфические особенности плазмохимических реакций. Квазиравновесные плазмохимические процессы.
15. Неравновесные плазмохимические процессы. Уравнение Аррениуса для неравновесных плазмохимических реакций.
16. Принципы организации плазмохимических процессов.
17. Основные типы реакций, встречающиеся в плазмохимии.
18. Методы неравновесного возбуждения молекул.
19. Цепные газофазные процессы. Кинетическая схема цепного процесса.
20. Классификация цепных процессов. Период индукции и пределы воспламенения.
21. Цепной процесс окисления водорода.
22. Цепные химические процессы при внешнем воздействии. Методы инициирования цепных процессов.
23. Конверсия метана в низкотемпературной плазме. Классификация методов конверсии. Продукты конверсии.
24. Кинетическая схема и основные реакции плазмохимического процесса пиролиза метана.



25. Паровая конверсия метана в низкотемпературной плазме. Кинетическая схема и продукты конверсии.
26. Комбинированные методы плазмохимической конверсии метана.
27. Цепная плазмохимическая конверсия метана. Кинетическая схема и баланс энергии цепного процесса.
28. Плазмохимический синтез нанодисперсных частиц. Классификация, достоинства и недостатки методов синтеза.
29. Неравновесный плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов.
30. Неравновесный плазмохимический синтез композиционных нанодисперсных оксидов. Области применения композиционных нанодисперсных оксидов титана.
31. Плазмохимические методы получения углеродных наноструктур. Аллотропные формы углерода.
32. Пучково-плазменные технологии упрочнения и модификации поверхности металлических изделий.
33. Применения низкотемпературной плазмы в химическом производстве.
34. Плазмохимическая обработка медицинских полимеров.
35. Плазмохимические методы переработки отходов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В. Процессы в химических лазерах // Успехи физ. наук. – 1981. – Т. 134, №2. – С. 237–278.
2. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 215 с.
3. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина, М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
4. Месяц Г.А., Осипов В.В., Тарасенко В.Ф. Импульсные газовые лазеры. М.: Наука, 1991. – 271 с.
5. Александров М.Л., Куснер Ю.С. Газодинамические молекулярные, ионные и кластированные пучки. Л.: Наука, 1989. – 271 с.
6. Гартвич Г.Г., Дудников В.Г., Зарвин А.Е. и др. Пространственно-временные характеристики сверхзвукового потока, формируемого с помощью импульсного электромагнитного клапана // Приборы и техника эксперимента. – 1977. – №2. – С. 134-136.
7. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. – М.: Наука, 1984. – 416 с.
8. Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. Диссоциация CO₂ в неравновесной плазме // Журнал технической физики. – 1979. – Т. 49, № 10. – с. 2169-2175.
9. Убеллоде А. Р. Продолжительность жизни активных молекул в газо-фазных реакциях // Химическая кинетика и цепные реакции. – М.: Наука, 1966. – 200 с.
10. Неравновесная колебательная кинетика. Пер. с англ./ Под ред. М. Капителли. – М.: Мир, 1989. – 392 с.
11. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Физические процессы в газовых лазерах. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 152 с.
12. Батанов Г.М., Большаков Е.Ф., Воронин А.Н. и др. Плазмохимическое осаждение тонких пленок в свободнолокализованном импульсном микроволновом разряде // Журнал технической физики. – 1993. – Т. 63, №6. – С. 87-95.
13. Cabarrocas R., Fontcuberta Mortal A., Poissan V. Plasma production of polymorphous silicon thin films: application to large area electronic devices // Proc. 15th Intern. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC 15). – Orleans, France, 2001.
14. Осипов В.В. Самостоятельный объемный разряд // Успехи физ. наук. – 2000. – Т. 170, №3. – С. 225-245.
15. Королев Ю.Д., Месяц Г.А. Физика импульсного пробоя газов. – М.: Наука, 1991. – 215 с.
16. Басов Н.Г., Зворыкин В.Д., Ковш И.Б. и др. Измерение эффективности колебательно-возбуждения молекул в несамостоятельном разряде // Журнал технической физики. – 1984. – Т. 54, №7. – С. 1294-1301.



17. Месяц Г.А. Импульсная энергетика и электроника. – М.: Наука, 2004. – 704 с.
18. Рыжов В.В., Ястремский А.Г. Распределение энергии электронного пучка в плазме азота // Физика плазмы. – 1978. – Т. 4, вып.6. – С.1262-1266.
19. Норман Г.Э., Полак Л.С., Сопин П.И., Сорокин Г.А. Сильноточные релятивистские электронные пучки в плазмохимии // Синтез соединений в плазме, содержащей углеводороды. – М.: ИНХС АН СССР, 1985. – 166 с.
20. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме.- Новосибирск: Наука, 2006.-226 с.
21. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. – М.: Изд-во АН СССР, 1949. – 179 с.
22. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. – М.: Наука, 1981. – 264 с.
23. Семенов Н.Н., Шилов А.Е. О роли возбужденных частиц в разветвленных цепных реакциях // Кинетика и катализ. – 1965. – Т. 4, вып.1. – С. 3–16.
24. Неравновесная колебательная кинетика. Пер. с англ./ Под ред. М. Капителли. – М.: Мир, 1989. – 392 с.
25. Старик А.М., Титова Н.С. О кинетических механизмах инициирования горения водородно-кислородных смесей при возбуждении электронных степеней свободы молекулярного кислорода лазерным излучением // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73, вып. 3. – С. 59-68.
26. Старик А.М., Титова Н.С., Луховицкий Б.И. Кинетика низкотемпературного инициирования горения смесей $H_2+O_2+H_2O$ при возбуждении молекулярных колебаний H_2O лазерным излучением // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, вып. 1. – С.77-83.
27. Луховицкий Б.И., Старик А.М., Титова Н.С. О возможности интенсификации цепных процессов в горючих смесях при возбуждении молекулярных колебаний реагентов лазерным излучением // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т.41, № 4. – С. 29–38.
28. Стариковский А.Ю. Инициирование воспламенения при воздействии на газ импульсного сильноточного разряда // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т.39, №6. – С. 12-19.
29. Герасимов Г.Я. Воспламенение водородно-воздушной смеси под действием ионизирующего излучения // Химия высоких энергий. – 2002. – Т. 36, № 6. – С. 408–412.
30. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Инициирование окисления водорода импульсным электронным пучком // Физика горения и взрыва. – 2005. – № 3. – С. 46-51.
31. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Колебательный характер процесса окисления водорода при инициировании импульсным электронным пучком // Физика горения и взрыва. – 2005. – № 4. – С. 18-21.
32. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И. и др. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 3. – С. 130-134.
33. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Ремнев Г.Е. Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акустический журнал. – 2002. – Т. 48, №2. – С. 260-265.



34. Бондарь Ю.Ф., Заворотный С.И., Ипатов А.Л. и др. Исследование транспортировки релятивистского электронного пучка в плотном газе // Физика плазмы. – 1982. – Т. 8, вып.6. – С. 1192-1198.
35. Абрамян Е.А., Альтеркоп Б.А., Кулешов Г.Д. Интенсивные электронные пучки. Физика. Техника. Применение. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 232 с.
36. Селезенев А.А., Алейников А.Ю., Ярошенко В.В. Влияние радиолиза на смещение пределов воспламенения водород-кислородной газовой смеси. // Химическая физика. – 1999. – Т. 18, № 5. – С. 65-71.
37. Комар А.П., Круглов С.П., Лопатин И.В. Измерение полной энергии пучков тормозного излучения от электронных ускорителей. – Л.: Наука. – 1972. – 172 с.
38. Д.В. Гончаров, В.В. Ежов, А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев Исследование распределения плотности энергии сильнооточного импульсного электронного пучка // Изв. Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, №6. – С. 76–80.
39. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. – М.: Мир, 1968. – 592 с.
40. Щетинков Е.С. Физика горения газов. – М.: Наука, 1965. – 740 с.
41. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. – М.: Наука, 1974. – 558 с.
42. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высш. шк., 1988. – 391 с.
43. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 496 с.
44. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 361 с.
45. Полуэктов В.А. Теория теплового взрыва, термокинетических автоколебаний и других термокинетических явлений для длинноцепочных реакций // Химическая физика. – 1999. – Т. 18, № 5. – С. 72-83.
46. Пушкарев А.И., Сазонов Р.В. Акустический метод контроля конверсии метана в углерод // Акустический журнал, 2008, т. 54, № 1, с. 156-158.
47. Бугаев С.П., Козлов В.С., Козырев А.В. и др. Использование наносекундного коронного разряда для генерации микродисперсного аэрозоля из паров органических соединений // Оптика атмосферы и океана. – 1999. – Т. 12, № 8. – С. 736-743.
48. Козырев А.В., Ситников А.Г. Формирование неравновесного аэрозоля в плазме коронно-стримерного разряда // Матер. VI Всерос. (межд.) конф. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. – М.: МИФИ. – 2002. – 428 с.
49. Радиолиз углеводородов. Некоторые физико-химические проблемы / Под ред. А.В. Топчиева, Л.С. Полака.– М.: Изд-во АН СССР. – 1962. – 208 с.
50. Сараева В.В. Радиолиз углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. – М.: Изд-во Моск. ун-та. – 1986. – 256 с.
51. Химия высоких энергий / Под ред. Л.Т. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак. – М.: Химия, 1988. – 368 с.



52. Бабарицкий А.И., Деминский М.А., Демкин С.А., Животов В.К. Эффект плазменного катализа при разложении метана // *Химия высоких энергий*. – 1999. – Т. 33, №1. – С. 49-56.
53. Бабарицкий А.И., Баранов И.Б., Дёмкин С. А. и др. Плазменный катализ процессов конверсии углеводородов // *Химия высоких энергий*. – 1999. – Т. 33, № 6. – С. 458-462
54. Баранов И.Е, Демкин С.А., Животов В.К. и др. Пиролиз метана, стимулированный добавкой атомарного водорода. 1. Экспериментальное исследование // *Химия высоких энергий*. – 2004. – Т. 38, № 3. – С. 222-226.
55. Баранов И.Е, Демкин С.А., Животов В. К. и др. Пиролиз метана, стимулированный добавкой водородных радикалов. II. Анализ механизма и расчет кинетики // *Химия высоких энергий*. – 2005. – Т. 39, № 4. – С 312-316.
56. Кармилова Л.В., Ениколопян Н.С., Налбандян А.Б. К вопросу о вырожденном разветвлении. 2. Роль формальдегида при окислении метана // *Журнал физической химии*. – 1957. – Т. 31. – С. 851–864.
57. Михайлов Б.М., Куимова М.Е., Богданов В.С. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. – М.: Изд. АН СССР, 1958. – 223 с.
58. Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., Герасимов Е.Н. и др. Стимулирование процесса парциального окисления метана в микроволновом разряде // *Доклады Академии наук*. – 2003. – Т. 389, № 3. – С. 324-327.
59. Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., Баранов И.Е. и др. Неравновесное воздействие плазмы микроволнового разряда атмосферного давления на процесс конверсии метана и керосина в синтез-газ. // *Доклады Академии наук*. – 2004. – Т. 395, № 5. – С. 637-640.
60. Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И. Цепной механизм инициирования реакций окисления углеводородов в низкотемпературной плазме // *Письма в ЖТФ*. – 1998. – Т. 24, № 19. – С.40-43.
61. Кольман Е.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Суслов А.И. Численное моделирование окислительных превращений метана под действием импульсных электронных пучков // *Матер. II Всерос. конф. Прикладные аспекты химии высоких энергий*. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – С. 47-48.
62. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V.. Partial methane and nitrogen oxidation initiated by pulsed electron beam // *Proc. 13th Intern. Symp. on High Current Electronics*. Tomsk, 2004. – P. 447-450.
63. Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Суслов А.И., Устер А.М. Продукты окисления сероуглерода в ионизованном воздухе // *Журн. техн. физики*. – 2001. – Т. 71, № 1. – С. 136–138.
64. Новоселов Ю.Н., Суслов А.И., Кузнецов Д.Л. Воздействие импульсных пучков электронов на примесь сероуглерода в воздухе // *Журн. техн. физики*. – 2003. – Т. 73, № 6. – С. 123–129.
65. Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И. Эффект электрического поля при конверсии сероуглерода в ионизованном воздухе. // *Письма в ЖТФ*. – 2002. – Т. 28, № 6. – С.35–41.



66. Петрунин В.Ф. Тенденции развития научно-технического направления «Ультрадисперсные (нано-) материалы и нанотехнологии» // Сборник научных трудов VI Всерос. конф. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. – М.: МИФИ. – 2003. – 564 с.
67. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит. – 2001. – 223 с.
68. Jang H. D., Kim S.-K. and Kim S.-J. Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2001, №3. – P. 141–147.
69. Bin Xia, Li. W., Zhang B. et al. Low temperature vapor-phase preparation of TiO₂ nanopowders // *Journal of Materials Science*. – 1999. – V. 34. – P. 3505 – 3511.
70. Ahonen P.P., Moisala A., Tapper U. et al. Gas-phase crystallization of titanium dioxide nanoparticles // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2002. – № 4. – P. 43–52.
71. Ayllón J. A., Figueras A., Garelik S. et al. Preparation of TiO₂ powder using titanium tetraisopropoxide decomposition in a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) reactor // *Journal of Materials Science Letters*. – 1999. – V. 18, № 16. – P. 1319–1321.
72. Li W., Ni C., Lin H. et al. Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 96, № 11. –P. 6663–6668.
73. Harano A., Shimada K., Okubo T. et al. Crystal phases of TiO₂ ultrafine particles prepared by laser ablation of solid rods // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2002. – №4. – P. 215–219.
74. Seto T., Kawakami Y., Suzuki N. et al. Evaluation of morphology and size distribution of silicon and titanium oxide nanoparticles generated by laser ablation // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2001. – № 3. – P. 185–191.
75. Kotov Yu A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – № 5. – P. 539–550.
76. Назаренко О.Б. Электровзрывные порошки. Получение, свойства, применение / Под ред. А.П. Ильина. – Томск: Изд-во Томского университета, 2005. – 148 с.
77. Oh S.-M., Park D.-W. and Ishigaki T. Plasma synthesis of spherical titanium dioxide from titanium nitride // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. – Taormina, Italy. – 2003.
78. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода – М.: Изд-во АН СССР, 1949 – 179 с.
79. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах – М.: Энергоатомиздат, 1984 –224 с.
80. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ – М.: Изд-во МГУ, 1976 – 160 с.
81. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
82. Wallidge G.W., Anderson R., Mountjoy G. et al. Advanced physical characterization of the structural evolution of amorphous (TiO₂)_x(SiO₂)_{1-x} sol-gel materials // *Journal of materials science*. - 2004. – V.. 39. - P. 6743 – 6755.



83. Ingo G.M., Riccucci C., Bultrini G. et al. Thermal and microchemical characterization of sol-gel SiO_2 , TiO_2 and $x\text{SiO}_2-(1-x)\text{TiO}_2$ ceramic materials // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2001. – V. 66. – P. 37-46.
84. Machida M., Norimoto K., Watanabe T. et al. The effect of SiO_2 addition in super-hydrophilic property of TiO_2 photocatalyst // *Journal of Materials Science*. – 1999. – V. 34. – P. 2569 – 2574.
85. Kwon Y.-G., Choi Se-Y., Kang E.-S. et al. Ambient-dried silica aerogel doped with TiO_2 powder for thermal insulation // *Journal of Materials Science*. – 2000. – V. 35, № 24. – P. 6075-6079.
86. Takahiro G., Takayuki K., Yoshimoto A. Crystallization behavior of SiO_2 - TiO_2 ceramics derived from titanosiloxanes on pyrolysis // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1998. – V. 13, № 1-3. – P. 975-979.
87. Kroto H.W. et al. *Nature (London)* 318 162 (1985).
88. Крото Г. Симметрия, космос, звезды и C_{60} . // *УФН*, 1998, т. 168, № 3, с. 343-358.
89. Bezmelnitsyn V.N. et. al. *Journal Chemical Society. Perkin Transactions*, 2 (2), 683, 1997.
90. Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V.N. // *Fullerens, nanotubes and carbon nanostructures 2004*, v. 101, p. 712.
91. Yoshie K. Kasuya S., Eguchi K. Novel method for C_{60} synthesis: A thermal plasma at atmospheric pressure // *J. Appl. Phys. Lett.* 1992, v. 61, p. 2782.
92. Fulcheri L. *Proc. 5th Europ. Conf. on thermal plasma process*. St. Petersburg, 1998, p. 216.
93. Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V.N. and Eletsckii A. *Proc. 20th European MRS soping meeting*, Strasbourg, 2003.
94. Yao S. L., Suzuki E., Nakayama A. The pyrolysis property of a pulsed plasma of methane // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2001. – V. 21, №4. – P. 651–663.
95. Fincke J. R., Anderson R. P., Hyde T. et al. Plasma thermal conversion of methane to acetylene // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2002. – V. 22, №1. – P. 107–138.
96. Радиолиз углеводородов. Некоторые физико-химические проблемы / Под ред. Топчиева А. В., Полака Л. С. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 208 с.
97. Czernichowski A. Glid arc assisted production of H_2 from CH_4 , CO or H_2S // *Proc. Of International Symposium Hydrogen Power, Theoretical and Engineering Solutions*, St.-Petersburg, Russia, 1999.
98. Пономарев А. В., Макаров И. Е. Изомерный состав жидких продуктов радиолиза газообразных алканов // *Химия высоких энергий*, 2006, том 40, № 3. с. 177-181.
99. Bromberg L., Cohn D.R., Rabinovich A. et al. Plasma Reforming of Methane. // *Energy & Fuels*. 1998. V. 1. № 1. P. 11-18.
100. Ghorbanzadeh A.M. and Matin N.S. Methane conversion to hydrogen and higher hydrocarbons by double pulsed glow discharge // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2005. – V. 25, №1. – P. 19-29.
101. Yao Sh., Suzuki E. and Nakayama A. Analysis of a high frequency pulsed plasma for methane conversion // *Proc. ACS 220th National Meeting Catalysis and Plasma Technology*. – Washington. – 2000.



102. Yao S.L., Suzuki E., Meng N., et al. A high-efficiency reactor for the pulsed plasma conversion of methane // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2002. – V.2, №2. – P. 225-237.
103. Li X. S., Zhu A. M., Wang K. J., et al. Methane conversion to C2 hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques *Catalysis Today*, 2004, vol. 98, p. 617-624.
104. Kado S., Sekine Y., Muto N., et al. Application of non-thermal plasmas to nature gas utilization // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. – Taormina, Italy. – 2003.
105. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Ежов В.В. Неравновесная плазмохимическая конверсия метана // *Матер. III Межд. симп. Горение и плазмохимия*. – Алматы. – 2005. –С. 157-161.
106. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И. и др. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // *Приборы и техника эксперимента*.- 2004.- № 3.- С. 130-134.
107. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Жуков Л.Л. и др. Измерение диссипации энергии электронного пучка в плотном газе малоинерционным дифференциальным датчиком давления // *Известия вузов. Физика*. – 2001. –№5. – С. 33 – 35.
108. Savinov S.Y., Lee H., Song H.K. et al. The effect of vibrational excitation of molecules on plasmochemical reactions involving methane and nitrogen // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2003. – V. 23. № 1. –P. 159–173.
109. Hsieh L.-T., Lee W.-J., Chen C.-Y. et al. Converting methane by using an RF plasma reactor // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. –1998. – V. 18, № 2. – P. 215–239.
110. Lopatin V.V., Shubin B.G., Shubin M. B. Investigation of electric-discharge conversion of gas hydrocarbons // *Proc. 13th Intern. Symp. on High Current Electronics, Tomsk*. – 2004. – P. 444–446.
111. Пономарев А.В., Макаров И.Е., Блуденко А.В. Радиолиз многокомпонентных смесей газообразных алканов // *Матер. II Всерос. конф. Прикладные аспекты химии высоких энергий, М., РХТУ им. Д.И. Менделеева*. – 2004. – С. 83–84.
112. Sentek J., Krawczyk K., Ruszniak J. et al. Non-equilibrium plasma processing of hydrocarbons // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. – Taormina, Italy. – 2003.
113. Li X. S., Shi C., Xu Y., Wang K. J. and Zhu A. M. A process for a high yield of aromatics from the oxygen-free conversion of methane: combining plasma with Ni/HZSM-5 catalysts // *Green Chemistry*, 2007, vol. 9, p. 647.
114. Wang K J, Li X S, Wang H, Shi C, Xu Y, and Zhu A M. *Plasma Science and Technology*, 2008, vol. 10 (in press).
115. Schmidt-Szałowski K., Krawczyk K. and Młotek M. Synthesis of C2 hydrocarbons in gliding discharge (GD) with a spouted bed of ceramic material // *Proc. Of the First Central European Symposium on Plasma Chemistry - Poland*, 2006.
116. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 361 с.
117. Lesueur H., Czernichowski A. and Chapelle A. Electrically assisted partial oxidation of methane // *Int. J. Hydrogen Energy* 1994, v. 19, No. 2, pp. 139-144.



118. Lee D. H., Kim K. T., Song Y.-H. and Cha M. S. Characteristic of Methane Processing by Rotating Arc Reactor // Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
119. Heo J., Choi J.-W., Lee H. et al. Synthesis Gas Production from Methane and Air Mixture with a Vortex Gliding Arc Reactor// Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
120. Kappes T., Hammer T., Ulrich A. Methane reforming with low energy electron beams // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. – Taormina, Italy. – 2003.
121. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V. Partial methane and nitrogen oxidation initiated by pulsed electron beam // Proc. 13th Intern. Symp. on High Current Electronics. – Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS. – 2004. – P. 447–450.
122. Nozaki T., Hattori A., Kado S. et al. Micro-plasma reactor for direct liquefaction of natural gas // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. – Taormina, Italy. – 2003.
123. Zhou L.M., Xue B., Kogelschatz U. et al. Partial oxidation of methane to methanol with oxygen or air in a nonequilibrium discharge plasma // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 1998. – V. 18, № 3. – P.375–393.
124. Indarto A., Choi J.W., Lee H., Song H.K. Plasma methane oxidation for methanol synthesis with Cu-Zn-Al catalyst// Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
125. Indarto A., Choi J.W., Lee H. et al. Partial oxidation of methane with Yttria-stabilized Zirconia catalyst in a dielectric barrier discharge // 28th ICPIG, July 15-20, 2007, Prague, Czech Republic. P. 1852-1854.
126. Yong Zhang, Wei Chu, Weimin Cao et al. A Plasma-Activated Ni/a-Al₂O₃ Catalyst for the Conversion of CH₄ to Syngas // Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2000, Vol. 20, No. 1, p.137-144.
127. Zhenhua Li, Jing Lv, Yanru Zhu and Mingming Chen Plasma treated Ni catalyst for partial oxidation of methane to syngas // Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
128. Sreethawong T., Rueangjitt N., Chavadej S. Reforming of CO-containing natural gas using an AC gliding arc system: Effects of applied voltage and frequency// Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
129. Rueangjitt N., Akarawitoo C., Sreethawong T., Chavadej S. Reforming of CO₂-containing natural gas using an AC gliding arc system: Effects of feed component // Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
130. Meguernes K., Chapelle J. and Czernichowski A. Therm. Plasma Proc., in print.
131. Lee H., Choi J.-W., Song H. K. et al. The effect of the electric pulse polarity on CO₂ reforming of CH₄ using dielectric-barrier discharges // Proc. 4th Intern. Symp. on pulsed power and plasma applications, Nagaoka, Japan. – 2003. – P. 146–150.
132. Song H. K., Lee H., Choi J.-W. et al. Effect of electrical pulse forms on the CO₂ reforming of methane using atmospheric dielectric barrier discharge // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2004. – V.24, №1. –P.57-72.



133. Liu C.-J., Xue B., Eliasson B. et al. Methane conversion to higher hydrocarbons in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharge plasmas // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2001. – V. 21, № 3. – P. 301–310.
134. Шведчиков А.П., Белоусова Э.В., Понизовский А.З. и др. Разложение метана под действием импульсного коронного разряда в атмосфере углекислого газа // *Химия высоких энергий*. – 1997. – Т. 31, № 6. – С. 458–461.
135. Mutaf-Yardimci O., Saveliev A., Fridman A. and Kennedy L.A. Employing plasma as catalyst in hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, v. 23, No. 12, pp. 1109-1111.
136. Stephanie L.B., Shimojo T., Suib S.L. et al. Application of non-thermal atmospheric pressure ac plasmas to the carbon dioxide reforming of methane // *Research on Chemical Intermediates*. – 2002. – V.28, №1. – P. 13–24.
137. Hong C. J., Moon I., Choi J. W. et al. Effects of Ir, Pd, Re/ γ -Al₂O₃ catalyst on the production of synthesis gas using low temperature plasma // *Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
138. Zou Ji-J., Zhang Y., Liu C.-J. et al. Starch-enhanced synthesis of oxygenates from methane and carbon dioxide using dielectric-barrier discharges // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2003. – V. 23, № 1. – P. 69 – 82.
139. Азизов Р.И., Бабарицкий А.И., Демкин С.А. Неравновесные плазменные процессы конверсии углеводородов // *Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы: Сб. науч. тр. / Под ред. А.И. Владимирова, А.Л. Лапндуса*. – М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2003. – 288 с.
140. Ouni F., Rusu., Khacef A. et al. Steam reforming and cracking of methane by means of gliding discharges reactors // *Proc. XV Intern. Conf. on Gas Discharges and their Applications*, Toulouse, France. – 2004. – P. 521–524.
141. Rusu I., Cormier J.-M. On a possible mechanism of the methane steam reforming in a gliding arc reactor // *Chemical Engineering Journal*. 2003. V. 91.№ 1. P. 23-31.
142. Cormier J.-M. and Rusu I. Syngas production via methane steam reforming with oxygen: plasma reactors versus chemical reactors // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 2798–2803
143. Reveau N., Nikravec M., Martinie O., Lefauchaux P. and Cormier J.-M., *Proc. HAKONE VII*, Greifswald, Germany, September, 2000, 252-256.
144. Sekine Y., Urasaki K., Kado S. et al. Steam reforming of hydrocarbons and alcohols using non-equilibrium pulsed discharge // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. – Taormina, Italy. – 2003.
145. Суслов А.И., Колъман Е.В., Новоселов Ю.Н. и др. Конверсия метана в импульсных газовых разрядах в смеси CH₄-H₂O атмосферного давления // *Матер. 5 Межд. Конф. Химия нефти и газа*, Томск. – 2003. – С.337–339.
146. Novoselov Yu., Kolman E., Kuznetsov D. et al. Numerical simulation of methane conversion in atmospheric pressure pulsed gas discharges in CH₄-H₂O mix. // *Proc. of 4th Intern. Symp. on pulsed power and plasma applications*. – Nagaoka, Japan, 2003. – P. 201-205.
147. Zhdanok S.A., Krauklis A.V., Bouyakov I.F. Studying methane conversion in atmospheric pressure high-voltage discharge with different oxidizers in presence of catalysts // *Proc. IV In-*



- ternet School-Seminar Modern Problems of Combustion and its Application, Minsk. – 2001. – P. 66.
148. Chavadej S., Rueangjitt N., Sreethawong T. Reforming of CO-containing natural gas with partial oxidation using an AC gliding arc system // Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
149. Bromberg L., Cohn D.R., Rabinovich A. and Alexeev N. Plasma catalytic reforming of methane // Int. J. on Hydrogen Energy 24 (1999), 1131-1137.
150. Ahmar E.E., Khacef A., Cormier J.M. On the effect of water vapor on the methane oxidation in an atmospheric pressure rotating discharge plasma reactor // Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
151. Potapkin B., Rusanov V. and Jivotov V.K. Microwave Discharge for the Environment Protection (Electrical Discharges for Environmental Purposes. Fundamentals and Applications)", ed. E.M. Van Veldhuizen, Nova Science Publishers Inc., Huntington, 2000, p. 345.
152. Чае Дж., Шмелев В.М. Получение окиси азота в барьерном разряде // Матер. XXXI Звенигородской конф. по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу. – М.: ЗАО НТЦ «ПлазмаИОФАН», 2004. – С. 232–233.
153. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V. Partial methane and nitrogen oxidation initiated by pulsed electron beam // Proc. 13th Intern. Symp. High Current Electronics. – Tomsk, 2004. – P. 447-450.
154. Аскаръян Г.А., Батанов Г.М., Грицинин С.И. и др. Плазмохимические процессы, сопровождающие разряд в воздухе, возбуждаемый СВЧ-волновым пучком // Журн. техн. физики. – 1990. – Т. 60, № 11. – С. 77-84.
155. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М: Наука, 2004. - 496 с.
156. Пономарев А.Н., Василец В.Н. Кинетика и механизм химического взаимодействия НТП с полимерами // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 3 / Под ред. В.Е. Фортова, М.: Наука, 2000. С.374-382.
157. Максимов А.И. Использование неравновесной плазмы в текстильной и легкой промышленности // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 4/ Под ред. В.Е.Фортова. - М.: Наука, 2000. С.399-404.
158. Максимов А.И., Горберг Б.Л., Титов В.А. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных пленок // Текстильная химия. 1992. №1. С. 101 — 117.
159. Э.Х. Исакаев, О.А. Синкевич, А.С. Тюфтяев, В.Ф. Чиннов. Исследование генератора низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода и некоторые его применения. ТВТ, 2010, том 48, № 1, с. 105-134
160. Clark D. T, Dilks A. ESCA applied of polymers. XXIII. RF glow discharge modification of polymers in pure oxygen and helium-oxygen mixture // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. - 1979. - V.17, №4. - P.957-976.
161. Poncin-Epaillard F, Aouinti M. Study of the interactions between carbone dioxide plasma and polypropylene // Proc. of 12th Int. Symp. on Plasma Chem. - Prague, Czech Republic, August 2-6. 1999. - Prague, Institute of Plasma Physics AS CR. - V.4. - P. 1889-1894.



162. Terlingen J. G.A., M. ter Beek, Feijen J. Functionalization of UHMW poly(ethylene) membranes by a carbon dioxide plasma treatment // Proc. Of 12,h Int. Symp. On Plasma Chem. Minneapolis. Minnesota, USA, August 21-25. - 1995. - V.I. -P.215-220.
163. Hollander A., Behnisch J., Zimmerman H. Chemical derivatization as a mean to improve contact angle goniometry of chemically heterogenous surfaces // J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. -1994.-V.32.-P.699-709.
164. Митчеико Ю.И., Фенин В.А., ЧеголяА.С. Образование активных центров при модифицировании волокон газовым разрядом //Химические волокна. - 1989. -№1. -С.35-36.
165. Гриневич ВН., Максимов А.М. Воздействие низкотемпературной кислородной плазмы на докозан // Химия высоких энергий. - 1982. - Т. 16, №1. - С.76-79.
166. Визен Е.И., Гильман А.Б., Шипряева Л.С, Сосповская Л.Н., Ришина А.А. Модификация полипропилена с помощью тлеющего низкочастотного разряда в воздушной среде // Высокомолекулярные соединения. - 1996. - А38, №8. - С. 1297-1301.
167. Clark D.T., Dilks A. ESCA applied of polymers. XXIII. RF glow discharge modification of polymers in pure oxygen and helium-oxygen mixture // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. - 1979. - V.17, №4. - P.957-976.
168. Choi C.H., Tang C.H., Parasicak J., Bahich E. Mechanism of oxygen plasma etching of polydimethylsiloxane films // Appl. Phys. Lett. 1985. V.46, №1.P.31-33.
169. Bagley B.G., Quinn W.E., Mogab C.J., Vasile M.J. The effect of reactor configuration on the oxygen plasma conversion of an or-ganosilicon to SiO₂ // Mater Lett. 1986. V.4. №3. P. 154-158.
170. Гильман А.Б., Ришина Л.А. Структурные превращения изотактического полипропилена под действием плазмы // Химия высоких энергий. 2003. Т.37, №5. С.336-341.
171. Menashi W.P. Sterilization with low temperature plasma // US Patent 3 383 163 1968.
172. Ashman L.E., Menashi W.P. Treatment of surfaces with low pressure plasmas // US Patent 3 701 628 1972.
173. Fraser S.J., Gillette R.B., Olsen R.L. Sterilizing process and apparatus utilizing gas plasma // US Patent 3 948 601, 1976.
174. Boucher R.M. State of the art in gas plasma sterilization // Med. Device Diagnost. Indust. 1985. V.7. P.51.
175. Hury S, Vidal D.R., Desor F., Pelletier J., Lagarde T. A parametric study of the destruction efficiency of bacillus spores in low pressure oxygen-based plasmas // Lett. Appl. Microbiol. 1998. V.26. P.417.
176. Soloshenko I.A, Tsiolko V.V., Khomich V.A., Shchedrin A.I., Ryabtsev A.V., Bazhenov V.Yu. Sterilization of medical products in low-pressure glow discharges // Plasma Phys. Rep. 2000. V.26. P.792.
177. Schonhorn П., Hansen R.H. Surface treatment of polymers for adhesive bonding II]. Appl. Polym. Sci. 1967. V.I 1. P.1461.
178. Hudis M. Surface crosslinking of polyethylene using a hydrogen glow discharge//J. Appl. Polym. Sci. 1972. V.16. P.2397.



179. Василец В.Н., Тихомиров Л.А., Пономарев А.Н. Исследование действия плазмы стационарного высокочастотного разряда низкого давления на поверхность полиэтилена // Химия высоких энергий. 1981.Т.15.С.77.
180. Vasilets V. N., Nakamura K., Uyama Y., Ogata S., Ikada Y. Improvement of the micro-wear resistance of silicone by vacuum ultraviolet irradiation // Polymer. 1998. V.39. P.2875.
181. Mirzadeh H., Shokrolahi F., Daliri M. Effect of silicon rubber crosslink density on fibroblast cell behavior in vitro // J. Biomed. Mat. Res. 2003. V.67A. P.727.
182. Sheu M.S., Hoffman A.S., Feijen J. Immobilization of polyethylene oxide surfactants for non-fouling biomaterial surfaces using an argon glow-discharge treatment // J. Adh. Sci. Techn. 1992. V.6. P.995.
183. Vasilets V.N., Werner C, Hermel G. Pleul D., Nitschke M., Menning A., Janke A., Simon F. Plasma assisted immobilization of poly(ethylene oxide) onto fluorocarbon surfaces // J. Adhes. Sci. Technol. 2002. V.16. P.1855.
184. Terlinger J.G.A., Feijen J., Hoffman A.S. Immobilization of surface-active compounds on polymer supports using glow-discharge processes 1. Sodium dodecyl-sulfate on poly(propylene) // J. Coll. Inter. Sci. 1993.V.155. P.55.
185. Joos Marc G. Plasma based total treatment of waste and renewable energy sources/Ecologic and economic aspects. Materials of Colloquium Ghent University. 21st March 2002.
186. Альков Н.Г., Коротеев А.С. Комплексная технология многостадийной утилизации твердых бытовых отходов с получением электроэнергии. Известия Академии Наук. Энергетика, 2000 г., №4, с.21-33.
187. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2001 году». С.216.
188. McGuire R.R. and Compton J.C. (eds.), Environmental Aspects of Converting CW Facilities to Peaceful Purposes / P.G.Rutberg, A.A.Safronov, A.N.Bratsev, B.M.Laskin, V.V.Shegolev Scientific-engineering foundation of plasma-chemical technological treatment of toxic agents (TA) and industrial super-toxic agents (ISA). 2002. P.211-222.
189. Баранчиков Е.И., Беленький Г.С., Денисенко В.П. и др. Окисление SO₂ в воздухе под действием сильноточного пучка релятивистских электронов // Доклады Академии наук. – 1990. – Т. 315, № 1. – С. 120–123.
190. Кузнецов Д.Л., Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н. Удаление окислов серы из дымовых газов под действием импульсных пучков электронов // Теплофизика высоких температур. – 1996. Т. 34, № 6. – С. 845-852.
191. Новоселов Ю.Н. Удаление токсичных примесей из воздуха импульсными пучками электронов // Химия высоких энергий. – 2003. – Т.37, № 6. – С.1-8.
192. Сараева В.В. Радиолиз углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 256 с.
193. Filatov I.E., Kuznetsov D.L., Novoselov Yu.N. Conversion of toxic impurities in pulsed electron beam and streamer corona generated plasma // Proc. 4th Intern. Symp. on Pulsed Power and Plasma Applications. – Nagaoka, Japan. – 2003. – P. 129–133.



194. Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Конверсия оксидов серы и азота в воздухе под действием микросекундных пучков электронов // Журн. техн. физики. – 2002. – Т. 72, № 5. – С. 102–107.
195. Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Удаление оксидов азота из воздуха при воздействии микросекундного пучка электронов // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, № 4. – С. 52-56.
196. Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Влияние параметров импульсного электронного пучка на процесс удаления оксидов азота из дымовых газов // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, № 15. – С. 47-51.
197. Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Диссоциация оксидов азота под действием импульсного пучка электронов // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, № 16. – С. 30-34.
198. Новоселов Ю.Н., Денисов Г.В., Ткаченко Р.М. Конверсия оксидов азота в азотно-кислородной смеси, возбуждаемой микросекундным пучком электронов // Журн. техн. физики. – 2002. – Т. 72, № 2. – С. 116–121.
199. Nakagawa Y., Mannami A. and Natsuno H. NO_x removal using nonequilibrium plasma produced by pulse electron beam injection into atmospheric pressure gas // Proc. 13th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams (BEAMS 2000). – Nagaoka, Japan. – 2000.
200. Ikegaki T., Seino S., Oda Y., et al. Flue gas treatment by pulsed relativistic electron beam // Proc. 13th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams (BEAMS 2000). – Nagaoka, Japan. – 2000.
201. Mizeraczyk J., Dors M. Removal of NO_x from flue gas by non-thermal plasma-catalyst system // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. – Taormina, Italy, 2003.
202. Cha M. S., Song Young-Hoon, Lee J.-O. and Kim S. J. NO_x and soot reduction using dielectric barrier discharge and selective catalytic reduction in diesel exhaust // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. – Taormina, Italy, 2003.
203. Martinie O., Cormier J. M. and Khacef A. Physical characteristics of a non-thermal plasma arc applied to NO reduction // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. – Taormina, Italy, 2003.
204. Fresnet F., Baravian G., Magne L., et al. Influence of water on NO removal by nonthermal plasma in N₂/H₂O/NO mixture // Proc. XV Intern. Conf. on Gas Discharges and their Applications, Toulouse, France. – 2004. P. 455-460.
205. Kuroki T., Takahashi M., Okubo M. and Yamamoto T. NO_x and SO₂ removal for optimum plasma-chemical process // Proc. 13th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams (BEAMS 2000). – Nagaoka, Japan, 2000.
206. Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. Разложение паров стирола в воздухе под действием импульсного пучка электронов // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, № 19. – С. 25-31.
207. Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. Закономерности удаления паров стирола из воздуха импульсным пучком электронов // Журн. техн. физики. – 2003. – Т. 73, № 12. – С. 95-98.
208. Новоселов Ю.Н., Сурков Ю.С., Филатов И.Е. Удаление паров стирола из потока воздуха с помощью стримерной короны // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, № 13. – С. 23-28.



209. Драчев А.Н., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. Использование импульсного пучка электронов для очистки воздуха от паров метилметакрилата // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 8. – С. 46–50.
210. Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. Очистка воздуха от паров акролеина наносекундным пучком электронов // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, № 16. – С. 35-39.
211. Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И. Цепной механизм инициирования реакций окисления углеводородов в низкотемпературной плазме // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, №19. – С. 40-43.
212. Туманов Ю.Н. Низкотемпературная плазма и высокочастотные электромагнитные поля в процессах получения материалов для ядерной энергетики. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 279 с.
213. Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е., Власов В.А. и др. Плазмохимические процессы, иницируемые импульсным электронным пучком в газовой смеси SF_6 и N_2 . // Известия Томского политех. универ. – 2004. – Т. 307, № 6. – С. 59-62.
214. Пушкарёв А.И., Пушкарёв М.А., Ремнев Г.Е. Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акустический журн. – 2002. – № 2. – С. 260–264.
215. Власов В.А., Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е. и др. Экспериментальное исследование и математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком. // Известия Томского политех. универ. – 2004. – Т. 307, №5. – С. 89 – 93.
216. Трусов Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчёта плазмохимических процессов // Матер. 3 Междунар. симп. по теор. и прикладной плазмохимии. – Плес, 2002. – С. 217–218.
217. Пушкарёв А.И. Воздействие импульсного пучка электронов на газо-фазные галогениды кремния и вольфрама: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2002. – 19 с.
218. Ремнев Г.Е., Пушкарёв А.И., Пушкарёв М.А. Контроль образования наночастиц в гексафториде вольфрама по звуковым волнам при инжекции сильнофокусированного импульсного электронного пучка // Матер. 8 Межд. конф. Физико-химические процессы в неорг. материалах – Кемерово, Кузбассвуиздат. – 2001. – Т. 2. – С. 303-304.
219. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Pushkarev M. A. Chain reactions of halogenides recovery by pulsed high-current electron beam // Proc. 6 Russian-Korean Intern. Symp. on science and technology, Russia, Novosibirsk, 2002. – P. 315-319.
220. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. – М.: Атомиздат, 1976. – 240 с.
221. Рипан Н., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. – М.: Мир, 1976. – 346 с.



СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
Введение.....	8
Глава 1. Основные закономерности плазмохимических процессов	12
1.1. Основные понятия химической кинетики.....	12
1.1.1. Скорость химической реакции.....	12
1.1.2. Константа скорости химической реакции.....	13
1.1.3. Порядок реакции.....	14
1.1.4. Распределение Максвелла.....	14
1.1.5. Внутренняя энергия молекулы.....	15
1.2. Объект и основные особенности плазмохимии.....	17
1.2.1. Квазиравновесные плазмохимические процессы.....	18
1.2.2. Неравновесные плазмохимические процессы.....	19
1.2.3. Специфические особенности плазмохимических реакций	20
1.3. Основные понятия в неравновесной химической кинетике	23
1.4. Типы реакций, встречающиеся в плазмохимии.....	25
1.4.1. Мономолекулярные реакции.....	25
1.4.2. Бимолекулярные и тримолекулярные реакции.....	26
1.4.3. Ударно-радиационная рекомбинация.....	28
1.4.4. Рекомбинация тяжелых частиц в молекулу на поверхности твердых тел (гетерогенная рекомбинация).....	28
1.5. Принципы организации плазмохимических процессов... ..	29
1.6. Неравновесное возбуждение молекул.....	30
1.6.1. Химическое возбуждение.....	31
1.6.2. Образование неравновесного распределения энергии молекул при газодинамическом расширении газа.....	34
1.6.3. Колебательное возбуждение молекул электронным ударом	35
1.6.4. Особенности инициирования плазмохимических процессов импульсным электронным пучком.....	39



Глава 2. Цепные газофазные процессы при внешнем воздействии	43
2.1. Классификация цепных процессов.....	43
2.1.1. Неразветвленные цепные реакции.....	45
2.1.2. Цепные реакции с квадратичным разветвлением.....	44
2.1.3. Цепные реакции с вырожденным разветвлением.....	46
2.1.4. Цепные реакции с энергетическим разветвлением.....	46
2.1.5. Цепные реакции с участием электрона.....	48
2.2. Цепные химические процессы при внешнем воздействии	49
2.2.1. Цепной процесс окисления водорода.....	49
2.2.2. Исследование периода индукции воспламенения при внешнем воздействии на кислород - водородную смесь.....	50
2.2.3. Исследование смещения пределов воспламенения стехиомет- рической кислород-водородной смеси при внешнем воздейст- вии	61
2.2.4. Исследование колебательного характера воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при иницировании импульсным электронным пучком ...	66
2.2.5. Исследование выгорания стехиометрической кислород- водородной смеси	71
2.2.6. Исследование конденсации паров воды.....	72
2.3. Радиационно-термический крекинг метана.....	74
2.4. Цепной процесс окисления метана при внешнем воздействии....	80
2.4.1. Окисление метана в равновесных условиях при низком давле- нии	81
2.4.2. Иницирование окисления метана внешним воздействием	84
2.5. Конверсия сероуглерода CS_2 в атмосферном воздухе... ..	90
Глава 3. Плазмохимический синтез нанодисперсных частиц.....	96
3.1. Неравновесный плазмохимический синтез нанодисперсных ок- сидов металлов.....	96
3.2. Синтез нанодисперсного диоксида титана при воздействии им- пульсного электронного пучка.....	105
3.3. Неравновесный плазмохимический синтез композиционных на- нодисперсных оксидов.....	112
3.4. Синтез композиционных оксидов $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ при воздействии импульсного электронного пучка.....	117
3.5. Плазмохимические методы получения углеродных наноструктур	122



3.6.	Неравновесные механизмы синтеза углеродных наноструктур ...	126
3.7.	Выделение фуллеренов из фуллереносодержащей сажи.....	133
Глава 4. Конверсия метана в низкотемпературной плазме.....		136
4.1.	Плазменный пиролиз метана.....	136
4.2.	Пиролиз метана в высокомолекулярные углеводороды	147
4.3.	Использование катализаторов в плазменном пиролизе метана ..	147
4.4.	Парциальное окисление метана.....	153
4.5.	Использование катализаторов при парциальном окислении метана в низкотемпературной плазме.....	160
4.6.	Углекислотная конверсия метана.....	163
4.7.	Использование катализаторов при углекислотной конверсии метана в низкотемпературной плазме.....	169
4.8.	Паровая конверсия метана.....	173
4.9.	Использование катализаторов при паровой конверсии метана в низкотемпературной плазме.....	178
4.10.	Комбинированные методы плазмохимической конверсии метана	179
Глава 5. Применение низкотемпературной плазмы в химическом производстве		184
5.1.	Синтез оксидов азота.....	184
5.2.	Плазмохимическая обработка полимеров.....	186
5.2.1.	Типы разрядов, применяемые для плазмохимической обработки полимеров	188
5.2.2.	Химически активные компоненты плазмы.....	188
5.2.3.	Механизмы взаимодействия плазмы с полимерами.....	189
5.2.4.	Основные химические продукты взаимодействия плазмы с полимерами	190
5.2.5.	Изменение состава и свойств поверхности полимеров при плазмохимической обработке.....	191
5.3.	Плазмохимическая обработка медицинских полимеров	193
5.3.1.	Плазмохимическая очистка и стерилизация поверхности	195
5.3.2.	Сшивание и модифицирование поверхностных физико-механических характеристик в плазме инертных газов	196
5.3.3.	Функционализация и регулирование гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности полимеров в плазме газового разряда	197



5.4.	Плазмохимические методы переработки отходов.....	198
5.4.1.	Плазменные методы переработки твердых отходов.....	200
5.4.2.	Окисление двуокиси серы SO ₂ в дымовых газах.....	203
5.4.3.	Деструкция оксидов азота в газообразных отходах.....	211
5.4.4.	Разложение органических соединений.....	219
5.4.5.	Разложение фторидных соединений.....	222
	Заключение.....	227
	Контрольные вопросы.....	229
	Литература.....	231



Александр Иванович Пушкарев
Геннадий Ефимович Ремнев

ПРИКЛАДНАЯ ПЛАЗМОХИМИЯ

Учебное пособие

Подписано к печати

Формат 60×84/16. Бумага офсетная.

Печать RISO. Усл. печ. л. . У.-изд. п. л. .

Тираж экз. Заказ № . Цена свободная.

Издательство ТПУ. 634034, Томск, пр. Ленина, 30.



1. Елецкий А.В. Процессы в химических лазерах // Успехи физ. наук. – 1981. – Т. 134, №2. – С. 237–278.
2. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 215 с.
3. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина, М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
4. Месяц Г.А., Осипов В.В., Тарасенко В.Ф. Импульсные газовые лазеры. М.: Наука, 1991. – 271 с.
5. Александров М.Л., Куснер Ю.С. Газодинамические молекулярные, ионные и кластированные пучки. Л.: Наука, 1989. – 271 с.
6. Гартвич Г.Г., Дудников В.Г., Зарвин А.Е. и др. Пространственно-временные характеристики сверхзвукового потока, формируемого с помощью импульсного электромагнитного клапана // Приборы и техника эксперимента. – 1977. – №2. – С. 134-136.
7. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. – М.: Наука, 1984. – 416 с.
8. Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. Диссоциация CO₂ в неравновесной плазме // Журнал технической физики. – 1979. – Т. 49, № 10. – С. 2169-2175.
9. Убеллоде А. Р. Продолжительность жизни активных молекул в газо-фазных реакциях // Химическая кинетика и цепные реакции. – М.: Наука, 1966. – 200 с.
10. Неравновесная колебательная кинетика. Пер. с англ./ Под ред. М. Капителли. – М.: Мир, 1989. – 392 с.
11. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Физические процессы в газовых лазерах. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 152 с.
12. Батанов Г.М., Большаков Е.Ф., Воронин А.Н. и др. Плазмохимическое осаждение тонких пленок в свободнлокализованном импульсном микроволновом разряде // Журнал технической физики. – 1993. – Т. 63, №6. – С. 87-95.
13. Caballeros R., Fontcuberta Mortal A., Poissan V. Plasma production of polymorphous silicon thin films: application to large area electronic devices // Proc. 15th Intern. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC 15). – Orleans, France, 2001.
14. Осипов В.В. Самостоятельный объемный разряд // Успехи физ. наук. – 2000. – Т. 170, №3. – С. 225-245.
15. Королев Ю.Д., Месяц Г.А. Физика импульсного пробоя газов. – М.: Наука, 1991. – 215 с.
16. Басов Н.Г., Зворыкин В.Д., Ковш И.Б. и др. Измерение эффективности колебательного возбуждения молекул в несамостоятельном разряде // Журнал технической физики. – 1984. – Т. 54, №7. – С. 1294-1301.
17. Месяц Г.А. Импульсная энергетика и электроника. – М.: Наука, 2004. – 704 с.
18. Рыжов В.В., Ястремский А.Г. Распределение энергии электронного пучка в плазме азота // Физика плазмы. – 1978. – Т. 4, вып.6. – С.1262-1266.
19. Норман Г.Э., Полак Л.С., Сопин П.И., Сорокин Г.А. Сильноточные релятивистские электронные пучки в плазмохимии // Синтез соединений в плазме, содержащей углеводороды. – М.: ИНХС АН СССР, 1985. – 166 с.
20. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низко-температурной плазме. – Новосибирск: Наука, 2006. – 226 с.
21. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. – М.: Изд-во АН СССР, 1949. – 179 с.
22. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. – М.: Наука, 1981. – 264 с.
23. Семенов Н.Н., Шилов А.Е. О роли возбужденных частиц в разветвленных цепных реакциях // Кинетика и катализ. – 1965. – Т. 4, вып.1. – С. 3–16.
24. Неравновесная колебательная кинетика. Пер. с англ./ Под ред. М. Капителли. – М.: Мир, 1989. – 392 с.
25. Старик А.М., Титова Н.С. О кинетических механизмах инициирования горения водородно-кислородных смесей при возбуждении электронных степеней свободы молекулярного кислорода лазерным излучением // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73, вып. 3. – С. 59-68.
26. Старик А.М., Титова Н.С., Луховицкий Б.И. Кинетика низкотемпературного инициирования горения смесей H₂+O₂+H₂O при возбуждении молекулярных колебаний H₂O лазерным излучением // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, вып. 1. – С.77-83.
27. Луховицкий Б.И., Старик А.М., Титова Н.С. О возможности интенсификации цепных процессов в горючих смесях при возбуждении молекулярных колебаний реагентов лазерным излучением // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т.41, № 4. – С. 29–38.
28. Стариковский А.Ю. Иницирование воспламенения при воздействии на газ импульсного сильноточного разряда // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т.39, №6. – С. 12-19.
29. Герасимов Г.Я. Воспламенение водородно-воздушной смеси под действием ионизирующего излучения // Химия высоких энергий. – 2002. – Т. 36, № 6. – С. 408–412.
30. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Иницирование окисления водорода импульсным электронным пучком // Физика горения и взрыва. – 2005. – № 3. – С. 46-51.
31. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Колебательный характер процесса окисления водорода при инициировании импульсным электронным пучком // Физика горения и взрыва. – 2005. – № 4. – С. 18-21.
32. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И. и др. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 3. – С. 130-134.
33. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Ремнев Г.Е. Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акустический журнал. – 2002. – Т. 48, №2. – С. 260-265.
34. Бондарь Ю.Ф., Заворотный С.И., Ипатов А.Л. и др. Исследование транспортировки релятивистского электронного пучка в плотном газе // Физика плазмы. – 1982. – Т. 8, вып.6. – С. 1192-1198.
35. Абрамян Е.А., Альтеркоп Б.А., Кулешов Г.Д. Интенсивные электронные пучки. Физика. Техника. Применение. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 232 с.
36. Селезнев А.А., Алейников А.Ю., Ярошенко В.В. Влияние радиолиза на смещение пределов воспламенения водород-кислородной газовой смеси. // Химическая физика. – 1999. – Т. 18, № 5. – С. 65-71.
37. Комар А.П., Круглов С.П., Лопатин И.В. Измерение полной энергии пучков тормозного излучения от электронных ускорителей. – Л.: Наука. – 1972. – 172 с.
38. Д.В. Гончаров, В.В. Ежов, А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев Исследование распределения плотности энергии сильноточного импульсного электронного пучка // Изв. Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, №6. – С. 76–80.
39. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. – М.: Мир, 1968. – 592 с.
40. Щетинков Е.С. Физика горения газов. – М.: Наука, 1965. – 740 с.
41. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газозависимых реакций. – М.: Наука, 1974. – 558 с.



42. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высш. шк., 1988. – 391 с.
43. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 496 с.
44. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 361 с.
45. Полузков В.А. Теория теплового взрыва, термокинетических автоколебаний и других термокинетических явлений для длинноцепочных реакций // Химическая физика. – 1999. – Т. 18, № 5. – С. 72-83.
46. Пушкарев А.И., Сазонов Р.В. Акустический метод контроля конверсии метана в углерод // Акустический журнал, 2008, т. 54, № 1, с. 156-158.
47. Бугаев С.П., Козлов В.С., Козырев А.В. и др. Использование наносекундного коронного разряда для генерации микродисперсного аэрозоля из паров органических соединений // Оптика атмосферы и океана. – 1999. – Т. 12, № 8. – С. 736-743.
48. Козырев А.В., Ситников А.Г. Формирование неравновесного аэрозоля в плазме коронно-стримерного разряда // Матер. VI Всерос. (межд.) конф. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. – М.: МИФИ. – 2002. – 428 с.
49. Радиолит углеводородов. Некоторые физико-химические проблемы / Под ред. А.В. Топчиева, Л.С. Полака. – М.: Изд-во АН СССР. – 1962. – 208 с.
50. Сараева В.В. Радиолит углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. – М.: Изд-во Моск. ун-та. – 1986. – 256 с.
51. Химия высоких энергий / Под ред. Л.Т. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак. – М.: Химия, 1988. – 368 с.
52. Бабарицкий А.И., Демкин С.А., Животов В.К. Эффект плазменного катализа при разложении метана // Химия высоких энергий. – 1999. – Т. 33, № 1. – С. 49-56.
53. Бабарицкий А.И., Баранов И.Б., Демкин С. А. и др. Плазменный катализ процессов конверсии углеводородов // Химия высоких энергий. – 1999. – Т. 33, № 6. – С. 458-462
54. Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В.К. и др. Пиролиз метана, стимулированный добавкой атомарного водорода. 1. Экспериментальное исследование // Химия высоких энергий. – 2004. – Т. 38, № 3. – С. 222-226.
55. Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В. К. и др. Пиролиз метана, стимулированный добавкой водородных радикалов. II. Анализ механизма и расчет кинетики // Химия высоких энергий. – 2005. – Т. 39, № 4. – С. 312-316.
56. Кармилова Л.В., Ениколопан Н.С., Налбандян А.Б. К вопросу о вырожденном разветвлении. 2. Роль формальдегида при окислении метана // Журнал физической химии. – 1957. – Т. 31. – С. 851-864.
57. Михайлов Б.М., Куимова М.Е., Богданов В.С. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. – М.: Изд. АН СССР, 1958. – 223 с.
58. Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., Герасимов Е.Н. и др. Стимулирование процесса парциального окисления метана в микроволновом разряде // Доклады Академии наук. – 2003. – Т. 389, № 3. – С. 324-327.
59. Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., Баранов И.Е. и др. Неравновесное воздействие плазмы микроволнового разряда атмосферного давления на процесс конверсии метана и керосина в синтез-газ. // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 395, № 5. – С. 637-640.
60. Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И. Цепной механизм инициирования реакций окисления углеводородов в низкотемпературной плазме // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, № 19. – С. 40-43.
61. Кольман Е.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Суслов А.И. Численное моделирование окислительных превращений метана под действием импульсных электронных пучков // Матер. II Всерос. конф. Прикладные аспекты химии высоких энергий. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – С. 47-48.
62. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V.. Partial methane and nitrogen oxidation initiated by pulsed electron beam // Proc. 13th Intern. Symp. on High Current Electronics. Tomsk, 2004. – P. 447-450.
63. Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Суслов А.И., Устер А.М. Продукты окисления сероуглерода в ионизованном воздухе // Журн. техн. физики. – 2001. – Т. 71, № 1. – С. 136-138.
64. Новоселов Ю.Н., Суслов А.И., Кузнецов Д.Л. Воздействие импульсных пучков электронов на примесь сероуглерода в воздухе // Журн. техн. физики. – 2003. – Т. 73, № 6. – С. 123-129.
65. Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И. Эффект электрического поля при конверсии сероуглерода в ионизованном воздухе. // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, № 6. – С. 35-41.
66. Петрунин В.Ф. Тенденции развития научно-технического направления «Ультрадисперсные (нано-) материалы и нанотехнологии» // Сборник научных трудов VI Всерос. конф. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. – М.: МИФИ. – 2003. – 564 с.
67. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит. – 2001. – 223 с.
68. Jang H. D., Kim S.-K. and Kim S.-J. Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties // Journal of Nanoparticle Research. – 20012001, №3. – P. 141-147.
69. Bin Xia, Li. W., Zhang B. et al. Low temperature vapor-phase preparation of TiO₂ nanopowders // Journal of Materials Science. – 1999. – V. 34. – P. 3505 – 3511.
70. Ahonen P.P., Moisala A., Tapper U. et al. Gas-phase crystallization of titanium dioxide nanoparticles // Journal of Nanoparticle Research. – 2002. – № 4. – P. 43-52.
71. Ayllón J. A., Figueras A., Garelik S. et al. Preparation of TiO₂ powder using titanium tetraisopropoxide decomposition in a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) reactor // Journal of Materials Science Letters. – 1999. – V. 18, № 16. – P. 1319-1321.
72. Li W., Ni C., Lin H. et al. Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 96, № 11. – P. 6663-6668.
73. Harano A., Shimada K., Okubo T. et al. Crystal phases of TiO₂ ultrafine particles prepared by laser ablation of solid rods // Journal of Nanoparticle Research. – 2002. – №4. – P. 215-219.
74. Seto T., Kawakami Y., Suzuki N. et al. Evaluation of morphology and size distribution of silicon and titanium oxide nanoparticles generated by laser ablation // Journal of Nanoparticle Research. – 2001. – № 3. – P. 185-191.
75. Kotov Yu A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // Journal of Nanoparticle Research. – 2003. – № 5. – P. 539-550.
76. Назаренко О.Б. Электровзрывные порошки. Получение, свойства, применение / Под ред. А.П. Ильина. – Томск: Изд-во Томского университета, 2005. – 148 с.
77. Oh S.-M., Park D.-W. and Ishigaki T. Plasma synthesis of spherical titanium dioxide from titanium nitride // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. – Taormina, Italy. – 2003.
78. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода – М.: Изд-во АН СССР, 1949 – 179 с.
79. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах – М.: Энергоатомиздат, 1984 – 224 с.
80. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ – М.: Изд-во МГУ, 1976 – 160 с.
81. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
82. Wallidge G.W., Anderson R., Mountjoy G. et al. Advanced physical characterization of the structural evolution of amorphous (TiO₂)_x(SiO₂)_{1-x} sol-gel materials // Journal of materials science. – 2004. – V. 39. – P. 6743 – 6755.



- ⁸³ Ingo G.M., Riccucci C., Bultrini G. et al. Thermal and microchemical characterization of sol-gel SiO₂, TiO₂ and xSiO₂(1-x)TiO₂ ceramic materials // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2001. – V. 66. – P. 37-46.
- ⁸⁴ Machida M., Norimoto K., Watanabe T. et al. The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst // *Journal of Materials Science*. – 1999. – V. 34. – P. 2569 – 2574.
- ⁸⁵ Kwon Y.-G., Choi Se.-Y., Kang E.-S. et al. Ambient-dried silica aerogel doped with TiO₂ powder for thermal insulation // *Journal of Materials Science*. – 2000. – V. 35, № 24. – P. 6075-6079.
- ⁸⁶ Takahiro G., Takayuki K., Yoshimoto A. Crystallization behavior of SiO₂-TiO₂ ceramics derived from titanilosoxanes on pyrolysis // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1998. – V. 13, № 1-3. – P. 975-979.
- ⁸⁷ Kroto H.W. et al. *Nature (London)* 318 162 (1985).
- ⁸⁸ Крото Г. Симметрия, космос, звезды и С60. // *УФН*, 1998, т. 168, № 3, с. 343-358.
- ⁸⁹ Bezmelnitsyn V.N. et al. *Journal Chemical Society. Perkin Transactions*, 2 (2), 683, 1997.
- ⁹⁰ Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V.N. // *Fullerens, nanotubes and carbon nanostructures 2004*, v. 101, p. 712.
- ⁹¹ Yoshie K., Kasuya S., Eguchi K. Novel method for C₆₀ synthesis: A thermal plasma at atmospheric pressure // *J. Appl. Phys. Lett.* 1992, v. 61, p. 2782.
- ⁹² Fulcheri L. *Proc. 5th Europ. Conf. on thermal plasma process.* St. Petersburg, 1998, p. 216.
- ⁹³ Dubrovsky R., Bezmelnitsyn V.N. and Eletska A. *Proc. 20th European MRS soping meeting*, Strasburg, 2003.
- ⁹⁴ Yao S. L., Suzuki E., Nakayama A. The pyrolysis property of a pulsed plasma of methane // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2001. – V. 21, №4. – P. 651–663.
- ⁹⁵ Fincke J. R., Anderson R. P., Hyde T. et al. Plasma thermal conversion of methane to acetylene // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2002. – V. 22, №1. – P. 107–138.
- ⁹⁶ Радиолит углеводородов. Некоторые физико-химические проблемы / Под ред. Топчиева А. В., Полака Л. С. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 208 с.
- ⁹⁷ Czernichowski A. Glid arc assisted production of H₂ from CH₄, CO or H₂S // *Proc. Of International Symposium Hydrogen Power, Theoretical and Engineering Solutions*, St.-Petersburg, Russia, 1999.
- ⁹⁸ Пономарев А. В., Макаров И. Е. Изомерный состав жидких продуктов радиолит газобразных алканов // *Химия высоких энергий*, 2006, том 40, № 3. с. 177-181.
- ⁹⁹ Bromberg L., Cohn D.R., Rabinovich A. et al. Plasma Reforming of Methane. // *Energy & Fuels*. 1998. V. 1. № 1. P. 11-18.
- ¹⁰⁰ Ghorbanzadeh A.M. and Matin N.S. Methane conversion to hydrogen and higher hydrocarbons by double pulsed glow discharge // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2005. – V. 25, №1. – P. 19-29.
- ¹⁰¹ Yao Sh., Suzuki E. and Nakayama A. Analysis of a high frequency pulsed plasma for methane conversion // *Proc. ACS 220th National Meeting Catalysis and Plasma Technology*. – Washington. – 2000.
- ¹⁰² Yao S.L., Suzuki E., Meng N., et al. A high-efficiency reactor for the pulsed plasma conversion of methane // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2002. – V.2, №2. – P. 225-237.
- ¹⁰³ Li X. S., Zhu A. M., Wang K. J., et al. Methane conversion to C₂ hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques *Catalysis Today*, 2004, vol. 98, p. 617-624.
- ¹⁰⁴ Kado S., Sekine Y., Muto N., et al. Application of non-thermal plasmas to nature gas utilization // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. – Taormina, Italy. – 2003.
- ¹⁰⁵ Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Езов В.В. Неравновесная плазмохимическая конверсия метана // *Матер. III Межд. симп. Горение и плазмохимия*. – Алматы. – 2005. – С. 157-161.
- ¹⁰⁶ Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И. и др. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // *Приборы и техника эксперимента*. – 2004. – № 3. – С. 130-134.
- ¹⁰⁷ Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Жуков Л.Л. и др. Измерение диссипации энергии электронного пучка в плотном газе малоинерционным дифференциальным датчиком давления // *Известия вузов. Физика*. – 2001. – №5. – С. 33 – 35.
- ¹⁰⁸ Savinov S.Y., Lee H., Song H.K. et al. The effect of vibrational excitation of molecules on plasmachemical reactions involving methane and nitrogen // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2003. – V. 23. № 1. –P. 159–173.
- ¹⁰⁹ Hsieh L.-T., Lee W.-J., Chen C.-Y. et al. Converting methane by using an RF plasma reactor // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. –1998. – V. 18, № 2. – P. 215–239.
- ¹¹⁰ Lopatin V.V., Shubin B.G., Shubin M. B. Investigation of electric-discharge conversion of gas hydrocarbons // *Proc. 13th Intern. Symp. on High Current Electronics*, Tomsk. – 2004. – P. 444-446.
- ¹¹¹ Пономарев А.В., Макаров И.Е., Блуденко А.В. Радиолит многокомпонентных смесей газобразных алканов // *Матер. II Всерос. конф. Прикладные аспекты химии высоких энергий*, М., РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2004. – С. 83–84.
- ¹¹² Sentek J., Krawczyk K., Rusznik J. et al. Non-equilibrium plasma processing of hydrocarbons // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. – Taormina, Italy. – 2003.
- ¹¹³ Li X. S., Shi C., Xu Y., Wang K. J. and Zhu A. M. A process for a high yield of aromatics from the oxygen-free conversion of methane: combining plasma with Ni/HZSM-5 catalysts // *Green Chemistry*, 2007, vol. 9, p. 647.
- ¹¹⁴ Wang K J, Li X S, Wang H, Shi C, Xu Y, and Zhu A M. *Plasma Science and Technology*, 2008, vol. 10 (in press).
- ¹¹⁵ Schmidt-Szałowski K., Krawczyk K. and Mlotek M. Synthesis of C₂ hydrocarbons in gliding discharge (GD) with a spouted bed of ceramic material // *Proc. Of the First Central European Symposium on Plasma Chemistry - Poland*, 2006.
- ¹¹⁶ Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 361 с.
- ¹¹⁷ Lesueur H., Czernichowski A. and Chapelle A. Electrically assisted partial oxidation of methane // *Int. J. Hydrogen Energy* 1994, v. 19, No. 2, pp. 139-144.
- ¹¹⁸ Lee D. H., Kim K. T., Song Y.-H. and Cha M. S. Characteristic of Methane Processing by Rotating Arc Reactor // *Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
- ¹¹⁹ Heo J., Choi J.-W., Lee H. et al. Synthesis Gas Production from Methane and Air Mixture with a Vortex Gliding Arc Reactor // *Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
- ¹²⁰ Kappes T., Hammer T., Ulrich A. Methane reforming with low energy electron beams // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. – Taormina, Italy. – 2003.
- ¹²¹ Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V. Partial methane and nitrogen oxidation initiated by pulsed electron beam // *Proc. 13th Intern. Symp. on High Current Electronics*. – Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS. – 2004. – P. 447–450.
- ¹²² Nozaki T., Hattori A., Kado S. et al. Micro-plasma reactor for direct liquefaction of natural gas // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. – Taormina, Italy. – 2003.



- ¹²³ Zhou L.M., Xue B., Kogelschatz U. et al. Partial oxidation of methane to methanol with oxygen or air in a nonequilibrium discharge plasma // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 1998. – V. 18, № 3. – P. 375–393.
- ¹²⁴ Indarto A., Choi J.W., Lee H., Song H.K. Plasma methane oxidation for methanol synthesis with Cu-Zn-Al catalyst // *Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
- ¹²⁵ Indarto A., Choi J.W., Lee H. et al. Partial oxidation of methane with Ytria-stabilized Zirconia catalyst in a dielectric barrier discharge // 28th ICPIG, July 15-20, 2007, Prague, Czech Republic. P. 1852-1854.
- ¹²⁶ Yong Zhang, Wei Chu, Weimin Cao et al. A Plasma-Activated Ni/Al₂O₃ Catalyst for the Conversion of CH₄ to Syngas // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2000, Vol. 20, No. 1, p. 137-144.
- ¹²⁷ Zhenhua Li, Jing Lv, Yanru Zhu and Mingming Chen Plasma treated Ni catalyst for partial oxidation of methane to syngas // *Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
- ¹²⁸ Sreethawong T., Rueangjitt N., Chavadej S. Reforming of CO-containing natural gas using an AC gliding arc system: Effects of applied voltage and frequency // *Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
- ¹²⁹ Rueangjitt N., Akarawitoo C., Sreethawong T., Chavadej S. Reforming of CO₂-containing natural gas using an AC gliding arc system: Effects of feed component // *Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
- ¹³⁰ Megueres K., Chapelle J. and Czernichowski A. *Therm. Plasma Proc.*, in print.
- ¹³¹ Lee H., Choi J.-W., Song H. K. et al. The effect of the electric pulse polarity on CO₂ reforming of CH₄ using dielectric-barrier discharges // *Proc. 4th Intern. Symp. on pulsed power and plasma applications*, Nagaoka, Japan. – 2003. – P. 146–150.
- ¹³² Song H. K., Lee H., Choi J.-W. et al. Effect of electrical pulse forms on the CO₂ reforming of methane using atmospheric dielectric barrier discharge // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2004. – V. 24, №1. –P. 57-72.
- ¹³³ Liu C.-J., Xue B., Eliasson B. et al. Methane conversion to higher hydrocarbons in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharge plasmas // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2001. – V. 21, № 3. – P. 301–310.
- ¹³⁴ Шведчиков А.П., Белоусова Э.В., Понизовский А.З. и др. Разложение метана под действием импульсного коронного разряда в атмосфере углекислого газа // *Химия высоких энергий*. – 1997. – Т. 31, № 6. – С. 458–461.
- ¹³⁵ Mutaf-Yardimci O., Saveliev A., Fridman A. and Kennedy L.A. Employing plasma as catalyst in hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, v. 23, No. 12, pp. 1109-1111.
- ¹³⁶ Stephanie L.B., Shimojo T., Suib S.L. et al. Application of non-thermal atmospheric pressure ac plasmas to the carbon dioxide reforming of methane // *Research on Chemical Intermediates*. – 2002. – V. 28, №1. – P. 13–24.
- ¹³⁷ Hong C. J., Moon I., Choi J. W. et al. Effects of Ir, Pd, Re/γ-Al₂O₃ catalyst on the production of synthesis gas using low temperature plasma // *Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
- ¹³⁸ Zou Ji-J., Zhang Y., Liu C.-J. et al. Starch-enhanced synthesis of oxygenates from methane and carbon dioxide using dielectric-barrier discharges // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2003. – V. 23, № 1. – P. 69 – 82.
- ¹³⁹ Азизов Р.И., Бабарицкий А.И., Демкин С.А. Неравновесные плазменные процессы конверсии углеводородов // *Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы: Сб. науч. тр. / Под ред. А.И. Владимировой, А.Л. Лапдуса. – М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2003. – 288 с.*
- ¹⁴⁰ Ouni F., Rusu., Khacef A. et al. Steam reforming and cracking of methane by means of gliding discharges reactors // *Proc. XV Intern. Conf. on Gas Discharges and their Applications*, Toulouse, France. – 2004. – P. 521–524.
- ¹⁴¹ Rusu I., Cormier J.-M. On a possible mechanism of the methane steam reforming in a gliding arc reactor // *Chemical Engineering Journal*. 2003. V. 91. № 1. P. 23-31.
- ¹⁴² Cormier J.-M. and Rusu I. Syngas production via methane steam reforming with oxygen: plasma reactors versus chemical reactors // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 2798–2803
- ¹⁴³ Reveau N., Nikravec M., Martinie O., Lefauchaux P. and Cormier J.-M., Proc. HAKONE VII, Greifswald, Germany, September, 2000, 252-256.
- ¹⁴⁴ Sekine Y., Urasaki K., Kado S. et al. Steam reforming of hydrocarbons and alcohols using non-equilibrium pulsed discharge // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. – Taormina, Italy. – 2003.
- ¹⁴⁵ Суслов А.И., Кольман Е.В., Новоселов Ю.Н. и др. Конверсия метана в импульсных газовых разрядах в смеси CH₄-H₂O атмосферного давления // *Матер. 5 Межд. Конф. Химия нефти и газа*, Томск. – 2003. – С.337–339.
- ¹⁴⁶ Novoselov Yu., Kolman E., Kuznetsov D. et al. Numerical simulation of methane conversion in atmospheric pressure pulsed gas discharges in CH₄-H₂O mix. // *Proc. of 4th Intern. Symp. on pulsed power and plasma applications*. – Nagaoka, Japan, 2003. – P. 201-205.
- ¹⁴⁷ Zhdanok S.A., Krauklis A.V., Bouyakov I.F. Studying methane conversion in atmospheric pressure high-voltage discharge with different oxidizers in presence of catalysts // *Proc. IV Internet School-Seminar Modern Problems of Combustion and its Application*, Minsk. – 2001. – P. 66.
- ¹⁴⁸ Chavadej S., Rueangjitt N., Sreethawong T. Reforming of CO-containing natural gas with partial oxidation using an AC gliding arc system // *Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
- ¹⁴⁹ Bromberg L., Cohn D.R., Rabinovich A. and Alexeev N. Plasma catalytic reforming of methane // *Int. J. on Hydrogen Energy* 24 (1999), 1131-1137.
- ¹⁵⁰ Ahmar E.E., Khacef A., Cormier J.M. On the effect of water vapor on the methane oxidation in an atmospheric pressure rotating discharge plasma reactor // *Proc. 18th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. Kyoto: Japan Society of Applied Physics. 2007.
- ¹⁵¹ Potapkin B., Rusanov V. and Jivotov V.K. Microwave Discharge for the Environment Protection (Electrical Discharges for Environmental Purposes. Fundamentals and Applications), ed. E.M. Van Veldhuizen, Nova Science Publishers Inc., Huntington, 2000, p. 345.
- ¹⁵² Чае Дж., Шмелев В.М. Получение окиси азота в барьерном разряде // *Матер. XXXI Звенигородской конф. по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу*. – М.: ЗАО НТЦ «ПлазмаИОФАН», 2004. – С. 232–233.
- ¹⁵³ Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V. Partial methane and nitrogen oxidation initiated by pulsed electron beam // *Proc. 13th Intern. Symp. High Current Electronics*. – Tomsk, 2004. – P. 447-450.
- ¹⁵⁴ Аскаръян Г.А., Батанов Г.М., Грицинин С.И. и др. Плазмохимические процессы, сопровождающие разряд в воздухе, возбуждаемый СВЧ-волновым пучком // *Журн. техн. физики*. – 1990. – Т. 60, № 11. – С. 77-84.
- ¹⁵⁵ Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М: Наука, 2004. - 496 с.
- ¹⁵⁶ Пономарев А.Н., Василец В.Н. Кинетика и механизм химического взаимодействия НТП с полимерами // *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 3 / Под ред. В.Е. Фортова, М.: Наука, 2000. С.374-382.*
- ¹⁵⁷ Максимов А.И. Использование неравновесной плазмы в текстильной и легкой промышленности // *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 4/ Под ред. В.Е.Фортова. - М.: Наука, 2000. С.399-404.*
- ¹⁵⁸ Максимов А.И., Горберг Б.Л., Титов В.А. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных пленок // *Текстильная химия*. 1992. №1. С. 101 — 117.



159 Э.Х. Исакаев, О.А. Синкевич, А.С. Тюфтяев, В.Ф. Чиннов. Исследование генератора низкотемпературной плазмы с расширяющимся каналом выходного электрода и некоторые его применения. ТВТ, 2010, том 48, № 1, с. 105-134

- ¹⁶⁰. Boenig H.V. Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology - Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing, 1988, P.21.
- ¹⁶¹. Clark D. T, Dilks A. ESCA applied of polymers. XXIII. RF glow discharge modification of polymers in pure oxygen and helium-oxygen mixture // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. - 1979. - V.17, №4. - P.957-976.
- ¹⁶². Poncin-Epaillard F, Aouinti M. Study of the interactions between carbone dioxide plasma and polypropylene // Proc. of 12th Int. Symp. on Plasma Chem. - Prague, Czech Republic, August 2-6. 1999. - Prague, Institute of Plasma Physics AS CR. - V.4. - P. 1889-1894.
- ¹⁶³. Terlingen J. G.A., M. ter Beek, Feijen J. Functionalization of UHMW poly(ethylene) membranes by a carbon dioxide plasma treatment // Proc. Of 12,h Int. Symp. On Plasma Chem. Minneapolis, Minnesota, USA, August 21-25. - 1995. - V.1. -P.215-220.
- ¹⁶⁴. Hollander A., Behnisch J., Zimmerman H. Chemical derivati-zation as a mean to improve contact angle goniometry of chemically heterogenous surfaces // J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. -1994.-V.32.-P.699-709.
- ¹⁶⁵. Митчечко Ю.И., Фенин В.А., ЧеголяА.С. Образование активных центров при модифицировании волокон газовым разрядом //Химические волокна. - 1989. -№1. -С.35-36.
- ¹⁶⁶. Гриневич ВН., Максимов А.М. Воздействие низкотемпературной кислородной плазмы на докозан // Химия высоких энергий. - 1982. - Т. 16, №1. - С.76-79.
- ¹⁶⁷. Визен Е.И., Гильман А.Б., Шипряева Л.С, Сосповская Л.Н., Ришина А.А. Модификация полипропилена с помощью тлеющего низкочастотного разряда в воздушной среде // Высокомолекулярные соединения. - 1996. - А38, №8. - С. 1297-1301.
- ¹⁶⁸. Clark D.T., Dilks A. ESCA applied of polymers. XXIII. RF glow discharge modification of polymers in pure oxygen and helium-oxygen mixture // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. - 1979. - V.17, №4. - P.957-976.
- ¹⁶⁹. Choi C.H., Tang C.H., Parasicak J., Bahich E. Mechanism of oxygen plasma etching of polydimethylsiloxane films // Appl. Phys. Lett. 1985. V.46, №1.P.31-33.
- ¹⁷⁰. Bagley B.G., Quinn W.E., Mogab C.J., Vasile M.J. The effect of reactor configuration on the oxygen plasma conversion of an organosilicon to SiO₂ // Mater Lett. 1986. V.4. №3. P. 154-158.
- ¹⁷¹. Гильман А.Б., Ришина Л.А. Структурные превращения изотактического полипропилена под действием плазмы // Химия высоких энергий. 2003. Т.37, №5. С.336-341.
- ¹⁷². Menashi W.P. Sterilization with low temperature plasma // US Patent 3 383 163 1968.
- ¹⁷³. Ashman L.E., Menashi W.P. Treatment of surfaces with low pressure plasmas // US Patent 3 701 628 1972.
- ¹⁷⁴. Fraser S.J., Gillette R.B., Olsen R.L. Sterilizing process and apparatus utilizing gas plasma // US Patent 3 948 601, 1976.
- ¹⁷⁵. Boucher R.M. State of the art in gas plasma sterilization // Med. Device Diagnost. Indust. 1985. V.7. P.51.
- ¹⁷⁶. Hury S, Vidal D.R., Desor F., Pelletier J., Lagarde T. A parametric study of the destruction efficiency of bacillus spores in low pressure oxygen-based plasmas // Lett. Appl. Microbiol. 1998. V.26. P.417.
- ¹⁷⁷. Soloshenko I.A, Tsiolko V.V., Khomich V.A., Shchedrin A.I., Ryabtsev A.V., Bazhenov V.Yu. Sterilization of medical products in low-pressure glow discharges // Plasma Phys. Rep. 2000. V.26. P.792.
- ¹⁷⁸. Schonhorn II., Hansen R.H. Surface treatment of polymers for adhesive bonding II]. Appl. Polym. Sci. 1967. V.1 I. P.1461.
- ¹⁷⁹. Hudis M. Surface crosslinking of polyethylene using a hydrogen glow discharge//J. Appl. Polym. Sci. 1972. V.16. P.2397.
- ¹⁸⁰. Василец В.Н., Тихомиров Л.А., Пономарев А.Н. Исследование действия плазмы стационарного высокочастотного разряда низкого давления на поверхность полиэтилена // Химия высоких энергий. 1981.Т.15.С.77.
- ¹⁸¹. Vasilets V. N., Nakamura K., Uyama Y., Ogata S., Ikada Y. Improvement of the micro-wear resistance of silicone by vacuum ultraviolet irradiation // Polymer. 1998. V.39. P.2875.
- ¹⁸². Mirzadeh H., Shokrolahi F., Daliri M. Effect of silicon rubber crosslink density on fibroblast cell behavior in vitro // J. Biomed. Mat. Res. 2003. V.67A. P.727.
- ¹⁸³. Sheu M.S., Hoffman A.S., Feijen J. Immobilization of polyethylene oxide surfactants for non-fouling biomaterial surfaces using an argon glow-discharge treatment // J. Adh. Sci. Techn. 1992. V.6. P.995.
- ¹⁸⁴. Vasilets V.N., Werner C, Hermel G. Pleul D., Nitschke M., Menning A., Janke A., Simon F. Plasma assisted immobilization of poly(ethylene oxide) onto fluorocarbon surfaces // J. Adhes. Sci. Technol. 2002. V.16. P.1855.
- ¹⁸⁵. Terlinger J.G.A., Feijen J., Hoffman A.S. Immobilization of surface-active compounds on polymer supports using glow-discharge processes I. Sodium dodecyl-sulfate on poly(propylene) // J. Coll. Inter. Sci. 1993.V.155. P.55.
- ¹⁸⁶. Joos Marc G. Plasma based total treatment of waste and renewable energy sources/Ecologic and economic aspects. Materials of Colloquium Ghent University. 21st March 2002.
- ¹⁸⁷. Альков Н.Г., Коротеев А.С. Комплексная технология многостадийной утилизации твердых бытовых отходов с получением электроэнергии. Известия Академии Наук. Энергетика, 2000 г., №4, с.21-33.
- ¹⁸⁸. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2001 году». С.216.
- ¹⁸⁹. McGuire R.R. and Compton J.C. (eds.), Environmental Aspects of Converting CW Facilities to Peaceful Purposes / P.G.Rutberg, A.A.Safronov, A.N.Bratsev, B.M.Laskin, V.V.Shegolev Scientific-engineering foundation of plasma-chemical technological treatment of toxic agents (TA) and industrial super-toxic agents (ISA). 2002. P.211-222.
- ¹⁹⁰. Баранчиков Е.И., Беленький Г.С., Денисенко В.П. и др. Окисление SO₂ в воздухе под действием сильнооточного пучка релятивистских электронов // Доклады Академии наук. – 1990. – Т. 315, № 1. – С. 120–123.
- ¹⁹¹. Кузнецов Д.Л., Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н. Удаление окислов серы из дымовых газов под действием импульсных пучков электронов // Теплофизика высоких температур. – 1996. Т. 34, № 6. – С. 845-852.
- ¹⁹². Новоселов Ю.Н. Удаление токсичных примесей из воздуха импульсными пучками электронов // Химия высоких энергий. – 2003. – Т.37, № 6. – С.1-8.
- ¹⁹³. Сараева В.В. Радиоллиз углеводов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 256 с.
- ¹⁹⁴. Filatov I.E., Kuznetsov D.L., Novoselov Yu.N. Conversion of toxic impurities in pulsed electron beam and streamer corona generated plasma // Proc. 4th Intern. Symp. on Pulsed Power and Plasma Applications. – Nagaoka, Japan. – 2003. – P. 129–133.
- ¹⁹⁵. Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Ткаченко П.М. Конверсия оксидов серы и азота в воздухе под действием микросекундных пучков электронов // Журн. техн. физики. – 2002. – Т. 72, № 5. – С. 102–107.



- ¹⁹⁶ Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Удаление оксидов азота из воздуха при воздействии микросекундного пучка электронов // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, № 4. – С. 52-56.
- ¹⁹⁷ Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Влияние параметров импульсного электронного пучка на процесс удаления оксидов азота из дымовых газов // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, № 15. – С. 47-51.
- ¹⁹⁸ Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Диссоциация оксидов азота под действием импульсного пучка электронов // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, № 16. – С. 30-34.
- ¹⁹⁹ Новоселов Ю.Н., Денисов Г.В., Ткаченко Р.М. Конверсия оксидов азота в азотно-кислородной смеси, возбуждаемой микросекундным пучком электронов // Журн. техн. физики. – 2002. – Т. 72, № 2. – С. 116-121.
- ²⁰⁰ Nakagawa Y., Mannami A. and Natsuno H. NO_x removal using nonequilibrium plasma produced by pulse electron beam injection into atmospheric pressure gas // Proc. 13th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams (BEAMS 2000). – Nagaoka, Japan. – 2000.
- ²⁰¹ Ikegaki T., Seino S., Oda Y., et al. Flue gas treatment by pulsed relativistic electron beam // Proc. 13th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams (BEAMS 2000). – Nagaoka, Japan. – 2000.
- ²⁰² Mizeraczyk J., Dors M. Removal of NO_x from flue gas by non-thermal plasma-catalyst system // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. – Taormina, Italy, 2003.
- ²⁰³ Cha M. S., Song Young-Hoon, Lee J.-O. and Kim S. J. NO_x and soot reduction using dielectric barrier discharge and selective catalytic reduction in diesel exhaust // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. – Taormina, Italy, 2003.
- ²⁰⁴ Martinie O., Cormier J. M. and Khacef A. Physical characteristics of a non-thermal plasma arc applied to NO reduction // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. – Taormina, Italy, 2003.
- ²⁰⁵ Fresnet F., Baravian G., Magne L., et al. Influence of water on NO removal by nonthermal plasma in N₂/H₂O/NO mixture // Proc. XV Intern. Conf. on Gas Discharges and their Applications, Toulouse, France. – 2004. P. 455-460.
- ²⁰⁶ Kuroki T., Takahashi M., Okubo M. and Yamamoto T. NO_x and SO₂ removal for optimum plasma-chemical process // Proc. 13th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams (BEAMS 2000). – Nagaoka, Japan, 2000.
- ²⁰⁷ Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. Разложение паров стирола в воздухе под действием импульсного пучка электронов // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, № 19. – С. 25-31.
- ²⁰⁸ Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. Закономерности удаления паров стирола из воздуха импульсным пучком электронов // Журн. техн. физики. – 2003. – Т. 73, № 12. – С. 95-98.
- ²⁰⁹ Новоселов Ю.Н., Сурков Ю.С., Филатов И.Е. Удаление паров стирола из потока воздуха с помощью стримерной короны // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, № 13. – С. 23-28.
- ²¹⁰ Драчев А.Н., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. Использование импульсного пучка электронов для очистки воздуха от паров метилметакрилата // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 8. – С. 46-50.
- ²¹¹ Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. Очистка воздуха от паров акролеина наносекундным пучком электронов // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, № 16. – С. 35-39.
- ²¹² Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслев А.И. Цепной механизм иницирования реакций окисления углеводородов в низкотемпературной плазме // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, № 19. – С. 40-43.
- ²¹³ Туманов Ю.Н. Низкотемпературная плазма и высокочастотные электромагнитные поля в процессах получения материалов для ядерной энергетики. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 279 с.
- ²¹⁴ Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е., Власов В.А. и др. Плазмохимические процессы, иницируемые импульсным электронным пучком в газовой смеси SF₆ и N₂ // Известия Томского политех. универ. – 2004. – Т. 307, № 6. – С. 59-62.
- ²¹⁵ Пушкарёв А.И., Пушкарёв М.А., Ремнев Г.Е. Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акустический журн. – 2002. – № 2. – С. 260-264.
- ²¹⁶ Власов В.А., Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е. и др. Экспериментальное исследование и математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком. // Известия Томского политех. универ. – 2004. – Т. 307, № 5. – С. 89 – 93.
- ²¹⁷ Трусов Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчёта плазмохимических процессов // Матер. 3 Междунар. симп. по теор. и прикладной плазмохимии. – Плес, 2002. – С. 217-218.
- ²¹⁸ Пушкарёв А.И. Воздействие импульсного пучка электронов на газо-фазные галогениды кремния и вольфрама: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2002. – 19 с.
- ²¹⁹ Ремнев Г.Е., Пушкарёв А.И., Пушкарёв М.А. Контроль образования наночастиц в гексафториде вольфрама по звуковым волнам при инжекции сильнопоточного импульсного электронного пучка // Матер. 8 Межд. конф. Физико-химические процессы в неорг. материалах – Кемерово, Кузбассвуиздат. – 2001. – Т. 2. – С. 303-304.
- ²²⁰ Remnev G.E., Pushkarev A.I., Pushkarev M. A. Chain reactions of halogenides recovery by pulsed high-current electron beam // Proc. 6 Russian-Korean Intern. Symp. on science and technology, Russia, Novosibirsk, 2002. – P. 315-319.
- ²²¹ Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. – М.: Атомиздат, 1976. – 240 с.
- ²²² Рипан Н., Четьяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. – М.: Мир, 1976. – 346 с.

