

Гордеев О.А., Хмара Д.В.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ ФРЕОНОВ В ВОЗДУХЕ ИМПУЛЬСНЫМ САМОСТОЯТЕЛЬНЫМ СВЧ РАЗРЯДОМ

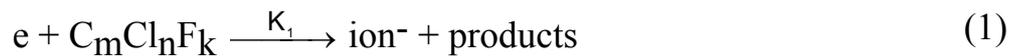
Кратко рассмотрены два из предлагаемых в литературе способов разрушения малых примесей фреонов в воздухе в плазме СВЧ-разряда. Проанализированы сечения и рассчитаны константы скорости диссоциативного прилипания электронов к молекулам CCl_4 и CCl_2F_2 . Также рассчитаны константы скорости возбуждения колебательных уровней этих молекул. Определены оптимальные с точки зрения эффективности разрушения фреонов режимы горения СВЧ-разряда.

Введение.

Последнее время активно изучаются способы борьбы с экологически вредными соединениями, поступающими в атмосферу - отходами производств, токсичными выбросами и др. Как одна из возможностей, рассматривается разрушение различных примесей в неравновесной плазме СВЧ разряда [1-3]. Плазма СВЧ разряда представляет собой энергонасыщенную (~ 0.1 эВ/молекулу) среду со сравнительно невысокой газовой температурой, т.е. наблюдаемое в экспериментах разрушение примесей можно объяснить действием химически активных (возбужденных, заряженных) частиц. Таким образом, свойства разрядной плазмы, как активирующей среды в процессах разрушения примесей, могут быть охарактеризованы тем, каким образом энергия, вложенная в разряд, распределяется по степеням свободы частиц.

Идея создания атмосферных сверхвысокочастотных (СВЧ) самостоятельных разрядов для борьбы с рассеянными примесями фреонов [1,2], губительно влияющими на озоновый слой Земли, вызывает живой интерес

исследователей. Предлагается "перехватывать" фреоны на высотах ниже озонового слоя, создавая в пучках СВЧ волн области надкритических электрических полей с целью осуществления короткоимпульсного пробоя. Нарботанные таким образом свободные электроны могут разрушать молекулы фреонов в реакциях диссоциативного прилипания



с дальнейшим вымыванием продуктов разложения дождями. Вторым каналом эффективного разрушения молекул фреонов в плазме разряда является их диссоциация при столкновениях с возбужденными в частицами:



В этом случае весьма важным становится вопрос о распределении энерговклада в воздушно-фреоновых смесях в зависимости от условий разряда и состава смеси, который и стал предметом исследования в настоящей работе.

Сформулированная таким образом проблема позволяет очертить область практически интересных условий разряда: $E/N > 100-120 \text{ Td}$, $p > 50-100 \text{ Тор}$.

Предпринятые последнее время теоретические и экспериментальные исследования были направлены, в основном, на получение ответа на вопрос об эффективности такого способа борьбы с фреонами. Так, эксперименты по разрушению примесей с удельным содержанием фреонов $\xi_F \geq 10^{-3}$ в импульсно-периодическом стримерном СВЧ разряде [1-4] показали возможность достижения степени разложения $\alpha_F > 0.9$ со средней энергетической ценой $Z_F \sim 10^2 - 10^4 \text{ эВ/молекула}$. Более низкая энергетическая

цена, приближающаяся к энергии диссоциации молекул фреонов, получена для примесей с $\xi_F \geq 10^{-2}$ в другом, так называемом низкороговом, типе СВЧ разряда [3,4]. Проводятся также исследования по применению СВЧ разряда для диагностики примесей фреонов в воздухе [5].

Полученные результаты подтверждают возможность эффективного разрушения примесей фреонов в СВЧ разряде, однако выводы опубликованных к настоящему времени экспериментов имеют к проблеме тропосферной очистки весьма косвенное отношение. Во-первых, в экспериментах рассматривалось разрушение примесей, на пять-шесть порядков превышающих их содержание в атмосфере, которое оценивается как $\xi_F \sim 10^{-9}$ (возможность проведения исследования с ультрамалыми примесями ограничивается трудностью их диагностики). Во-вторых, плазма применявшихся стримерных разрядов представляет собой сильно неоднородное энергонасыщенное образование, чем отличается от однородного и сравнительно малоэнергоемкого самостоятельного разряда. Недавно появились первые сведения об экспериментах по разрушению фреонов в разрядах этого типа [6].

В предпринятых теоретических исследованиях на основе численного моделирования кинетических процессов в распадающейся плазме объемного самостоятельного СВЧ разряда рассматривался вопрос об эффективности возможных кинетических механизмов разрушения примесей фреонов. В работе [7] сравнивался эффект, достигаемый в двух механизмах - диссоциативном прилипании электронов (1) и диссоциации молекул фреонов в результате энергообменных столкновений с возбужденными частицами (2).

Предварительные выводы [7] говорят о весьма высокой энергетической цене разрушения примесей с удельным содержанием, типичным для реальной атмосферы. В работах [8,9] рассматривалась возможность повышения эффективности процесса (1) при разложении примеси в

плазменно-каталитическом цикле. Цикл, основанный на ассоциативном отрыве электронов от отрицательных ионов - продуктов разложения, позволяет одному и тому же электрону многократно участвовать в реакции диссоциативного прилипания. Полученные таким образом оценки энергетической цены для $\xi_F \geq 10^{-5}$ [9] оказались близки тем, что были получены в [7]. Вместе с тем, согласно оценкам [8], для примесей с малыми удельными концентрациями ($\xi_F \sim 10^{-9} - 10^{-8}$) трудно ожидать от этого цикла заметного полезного эффекта.

Несмотря на большой объем проведенных исследований, вопрос об эффективности применения самостоятельного СВЧ разряда для разрушения фреонов в реальной атмосфере остается открытым. В цикле работ, выполненных в МРТИ, методами численного моделирования зарядовой, энергообменной кинетики и кинетики химических преобразований исследована эффективность разрушения малых и сверхмалых примесей фреонов в распадающейся плазме импульсного самостоятельного СВЧ разряда в воздухе. Рассмотрено влияние напряженности электрического поля пробоя и давления среды на процессы разрушения.

Из наиболее распространенных фреонов в качестве примера примесей были взяты CCl_4 и CF_2Cl_2 . Каждое из этих соединений типично для одной из двух групп фреонов: для CCl_4 , CFCl_3 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, CF_3Br и др. (группа I) диссоциативное прилипание электронов (1) происходит весьма интенсивно (константа скорости $K_1 \sim 10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$ при тепловых энергиях электронов); для CF_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ и др. (группа II) эта реакция протекает "умеренно" (K_1 в тех же условиях $\sim 10^{-9} - 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$).

Развитие импульсного разряда описывалось как двухстадийный процесс. На первой стадии рассматривался пробой в воздухе (22% O_2 и 78% N_2) при давлении $p = 30 - 760$ Торр в полях с приведенной электрической напряженностью $E/N = 150 - 300 \text{ Td}$. Разряд осуществлялся в коротком ($\tau_p \sim 10^{-8}$

- 10^{-7} с) СВЧ импульсе, в течение которого разрушение примеси предполагалось несущественным. Длительность импульса задавалась исходя из наработки концентрации электронов $n_{e0} = 10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$. По результатам моделирования СВЧ пробоя определялась наработка концентраций частиц различного сорта, которые брались в качестве начальных условий второй стадии - распада плазмы. На этой стадии рассматривалось разрушение примесей в реакции (1) и при одновременном протекании процессов (1) и (2).

Стадия разряда

Развитие разряда описывалось системой уравнений, включающей уравнения баланса концентраций электронов, молекул $N_2(X, v = 0 - 8)$ - индекс v обозначает колебательное возбуждение молекул-, $O_2(X)$, ионов N_2^+ , O_2^+ , N_4^+ , O_4^+ , $N_2O_2^+$, O^- , O_2^- , O_3^- , атомов N , O , возбужденных частиц $O(^1D)$, $O(^1S)$, $N(^2P)$, $N(^2D)$, $N_2(A)$, $N_2(B)$, $N_2(C)$, $N_2(a)$, $O_2(a)$, $O_2(b)$, а также уравнение для энергии электронов. Здесь и далее использованы обозначения $N_2(X) = N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $O_2(X) = O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $N_2(A) = N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B) = N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C) = N_2(C^3\Pi_u)$, $N_2(a) = N_2(a^1\Sigma_u^-)$, $O_2(a) = O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b) = O_2(b^1\Sigma_g^+)$. Для перечисленных частиц учитывались 182 реакции, описывающие процессы с участием электронов (диссоциативное прилипание к O_2 , диссоциация, ионизация, рекомбинация, возбуждение колебательных и электронных уровней) и процессы с участием тяжелых частиц (конверсия ионов, энергообмен, тушение возбужденных состояний). При малых удельных концентрациях фреонов ($\xi_F < 10^{-5}$) влиянием примеси на развитие разряда в расчетах пренебрегалось. При более высоких значениях ξ_F учитывался процесс прилипания электронов к этим молекулам. Константы скорости реакций электрон - нейтрал определялись по результатам расчетов функций распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) $f(\varepsilon)$, которые

рассчитывались путем численного решения уравнения Больцмана в двучленном приближении [10].

Доли энергии, вкладываемые в возбуждение состояний (колебательных, электронных и др. молекул компонента l определяются как:

$$\eta_l = (N_l/N) \cdot \sum \varepsilon_i K_i / e v_{dr} E \quad (3)$$

где $N = \sum N_l$ - полная концентрация молекул, ε_i и K_i - энергии и константы скорости возбуждения отдельных уровней, v_{dr} - дрейфовая скорость электронов. Константы скорости и дрейфовая скорость определяются через $f(\varepsilon)$ выражениями

$K_i = \sqrt{\frac{2}{m}} \int_{\varepsilon_i}^{\infty} \sigma_i(\varepsilon) f(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon,$	(4)
$v_{dr} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{E}{N} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{\sigma_m(\varepsilon)} \cdot \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon$	(5)

Расчеты проводились численно для смеси сухого воздуха ($N_2:O_2 = 78:22$) с CCl_4 или CF_2Cl_2 .

По результатам моделирования стадии разряда, кроме наработки концентраций различных частиц, определялись также такие показатели, как полный энерговклад в плазму

$$J = e E v_{dr} \int n_e(t) dt \quad (6)$$

и энерговклад в различные возбужденные состояния: колебательные, электронные и др. Максимальные значения полного энерговклада (при $n_{e0} = 10^{13} \text{ см}^{-3}$) для $E/N = 150 - 300 \text{ Тд}$ составили соответственно $J = (8 \div 0.6) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^3$.

Анализ сечений и расчет констант скоростей диссоциативного прилипания к молекулам CCl_4 и CF_2Cl_2 .

При моделировании кинетики электронов в газоразрядной плазме очень важно использовать наиболее достоверные наборы сечений столкновений электрон-нейтральная частица. Поскольку реакция (1) предлагается как один из основных вариантов разрушения фреонов, рассмотрен вопрос о выборе сечений прилипания электронов к молекулам CCl_4 и CF_2Cl_2 из рекомендуемых в работах [11] и [12].

Полные сечения диссоциативного прилипания в зависимости от энергии σ_{da} электронов показаны на Рис.1 и 2. На этих же рисунках показаны положения резонансов, соответствующих образованию различных отрицательных ионов в результате прилипания электронов [13]. Приведенное в работе [11] сечение было измерено методом, аналогичным хорошо известному методу ловушек Шульца. Сечение [12] было получено процедурой восстановления из зависимостей констант скоростей прилипания электронов K_{da} от величины приведенного электрического поля E/N . Константы скорости в работе [12] определялись по убыли исходной концентрации электронов, происходящей в буферном электроположительном газе с малыми электроотрицательными добавками, в зависимости от приложенного поля E/N . В качестве буферного использовались газы с известными функциями распределения электронов по энергиям $f(\varepsilon)$ (азот, инертные газы за исключением гелия), а примесь бралась в таких количествах, чтобы можно было пренебречь ее влиянием на вид $f(\varepsilon)$. В этом случае кинетические характеристики электронов считались однозначно зависящими от E/N (или от средней энергии электронов $\bar{\varepsilon}$).

Как можно видеть из рис.1 и 2, сечения из работ [11] и [12] различаются не только по абсолютному значению, но и по характеру зависимостей $\sigma_{\text{da}}(\varepsilon)$. В связи с этим для выбора наиболее достоверных из этих сечений было проведено сравнение рассчитанных по ним констант скорости прилипания со значениями,

определенными в экспериментах [14,15]. В этих экспериментах при определении K_{da} применялся в принципе тот же подход, что и в работе [12].

Расчет констант скорости диссоциативного прилипания проводился на основе численного решения уравнения Больцмана для ФРЭЭ по выражению (4). Предполагалось, что присутствие примесей не влияет на характер энергетического спектра электронов.

Далее рассчитанные зависимости $K_{da}(\bar{\varepsilon})$, где средняя энергия электронов $\bar{\varepsilon}$ определяется выражением

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2}{3} \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon, \quad (7)$$

сравнивались с экспериментальными данными.

Сравнение измеренных значений константы скорости $K_{da}(\bar{\varepsilon})$ с расчетом для интервала $\bar{\varepsilon} \leq 1$ эВ показано на Рис.3 и 4. Можно видеть, что для CCl_4 сечение прилипания из работы [11] обеспечивает хорошее согласие с экспериментом, однако рекомендация этой же работы по сечению прилипания $e-CF_2Cl_2$ дает значения $K_{da}(\bar{\varepsilon})$, заниженные в 3 раза и более по сравнению с экспериментальными. При увеличении сечения из работы [11] в 3 раза, а именно этот результат расчета показан на рисунках, достигается удовлетворительное согласие с экспериментом при $\bar{\varepsilon} \geq 0.2$ эВ, однако из-за наличия порога, который предполагается при значении энергии электронов $\varepsilon \approx 0.07$ эВ, константы скорости прилипания при тепловых энергиях электронов остаются примерно на порядок ниже экспериментальных. Значения $K_{da}(\bar{\varepsilon})$, рассчитанные с использованием "беспорогового" сечения [12], дают хорошее согласие с измеренными. Вместе с тем, как можно видеть из Рис.1, пики сечения из работы [12] не согласуются с положением резонансов, соответствующих выходу отрицательных ионов. Вероятно, это связано с тем,

что в самом методе восстановления сечения из зависимостей $K_{da}(E/N)$ или $K_{da}(\bar{\varepsilon})$, использованном в работе [12], заложена возможность потери информации о виде энергетической зависимости сечения $\sigma_{da}(\varepsilon)$.

Таким образом, при численном моделировании кинетических процессов в средах с содержанием фторхлоруглеродов предпочтительнее использовать сечения прилипания $e\text{-CCl}_4$, рекомендуемые в работе [11], а для $e\text{-CF}_2\text{Cl}_2$ в работе [12]. При этом нужно учитывать, что сечения, рекомендованные в работе [12], дают лишь формальное согласие с экспериментом, т.е. возможно их использование при решении задач, где основной интерес представляют процессы гибели электронов, а информация о сорте отрицательных ионов не существенна.

Разрушение фреонов посредством возбуждения колебательных уровней электронным ударом.

Как уже упоминалось, при разрушении фреонов путем возбуждения в разряде колебательных уровней этих молекул с последующей их диссоциацией весьма важен вопрос о распределении энерговклада в разряд по внутренним степеням свободы. В связи с этим рассчитаны константы скорости колебательного возбуждения молекул фреонов и определены доли энергии, идущие на их возбуждение в зависимости от процентного содержания молекул фреонов в воздухе и параметров разряда.

Расчеты проводились для интервала приведенного электрического поля $E/N = 2 - 200$ Тд и удельного содержания фреонов $\xi_F = (0.5 - 4)\%$ при температуре газа $T = 300$ К. Сечения возбуждения колебательных уровней столкновений электронов с молекулами CCl_4 и CF_2Cl_2 взяты из работы [11]. Они показаны на рис.5 и 6.

Результаты расчета долей энергии η_l показаны на рис.7. Из рисунка видно, что для рассмотренного интервала E/N энерговклад в разряд идет, в

основном, на колебательное возбуждение молекул N_2 и фреонов. При $E/N < 20$ Тд малые примеси фреонов оказывают существенное влияние на распределение энерговклада: больше половины энергии идет на колебательное возбуждение этих молекул, что обусловлено большими сечениями ($\sigma_{eV} \sim 10^{-14} \text{ см}^2$) и низким порогом ($\varepsilon_V < 0.1 \text{ эВ}$) процессов колебательного возбуждения фреонов электронным ударом. Эти процессы приводят к снижению энерговклада во внутренние степени свободы других компонентов смеси (N_2 и O_2). С ростом E/N влияние примесей фреонов ослабевает.

Детальная кинетика возможных механизмов разрушения фреонов в разрядной плазме рассмотрена в работах [7,17], где показано, что энергетически наиболее выгоден механизм, связанный с возбуждением этой молекулы на уровни выше порога диссоциации (с последующим переходом на диссоциирующий терм) в результате энергообменных столкновений с другими частицами. Проведенные выше расчеты позволяют рассмотреть возможные реализации этого механизма в зависимости от исходного содержания примесей фреонов.

Возбуждение молекулы фреона на преддиссоциирующие уровни в разряде возможно в результате двух процессов: 1. При возбуждении низколежащих колебательных уровней молекулы электронным ударом с дальнейшей передачей возбуждения на преддиссоциирующие уровни в реакциях VV-обмена. 2. В результате столкновений молекулы фреона с возбужденными частицами, при которых происходит ее прямое возбуждение на преддиссоциирующие уровни.

Нужно определить условия, при которых доминирует тот или иной процесс. Для этого введены величины $W_e \cong K_e n_e^2 + K_a n_e N^2$ - скорость гибели электронов в разряде; $W_{eV} \cong K_{eV} n_e N_F$ - скорость колебательного возбуждения молекул фреона электронным ударом; $W_{VV} \cong K_{VV} N_F^2$ - скорость передачи

колебательного возбуждения с нижних уровней на верхние, где n_e , N_F - концентрация электронов и молекул фреона, K_e , K_a , K_{eV} , K_{VV} - константы скорости рекомбинации электронов, трехчастичного прилипания электронов к молекулам кислорода, колебательного возбуждения и VV-обмена молекул фреона. Для эффективной накачки колебательных уровней молекул необходимо выполнение условий:

$$W_e \ll W_{eV} \quad (8)$$

$$W_{eV} \ll W_{VV} \quad (9)$$

Взяв для оценки $n_e \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $K_e \sim 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$, $K_a \sim 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$, $K_{eV} \sim 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$ (настоящий расчет), $K_{VV} \sim 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ (порядка газокинетической) для давлений ~ 100 Торр, получаем значение концентрации молекул фреона $N_F \gg 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (или $\xi_F \gg 10^{-3}$). При $N_F \ll 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (или $\xi_F \ll 10^{-3}$) накачка колебательных уровней молекул фреонов электронным ударом незначительна.

В работе [2] предложено разрушать примеси фреонов в воздухе разрядом, создаваемым коротким надпробойным СВЧ импульсом. Для малых концентраций фреонов ($\xi_F < 10^{-3}$) это, вероятно, наилучший вариант [3,17].

Разрушение примесей фреона с концентрацией $\xi_F \gg 10^{-3}$, исходя из полученных результатов, можно осуществить коротким импульсом СВЧ пробоя с последующей накачкой при более низких значениях E/N . В импульсе пробоя происходит наработка электронов, в течение импульса накачки производится заселение колебательных уровней молекул фреона (см. рис.7).

Приведенная электрическая напряженность в поле СВЧ волны накачки должна поддерживать энергию электронов такой, чтобы неравенства (8), (9) выполнялись наилучшим образом.

Заключение

По результатам моделирования кинетических процессов в плазме импульсного самостоятельного СВЧ разряда проведена оценка эффективности его применения в задачах очистки атмосферы от примесей фреонов. Результаты моделирования показывают, что энергетическая цена разрушения примесей с удельным содержанием, характерным для атмосферы ($\xi_F \sim 10^{-9}$), уменьшается с ростом E/N , оставаясь тем не менее весьма высокой - более 1 МэВ (для диапазона 150 - 300 Тд). Разрушение фреонов с более высоким содержанием ($\xi_F \sim 10^{-4}$), что отвечает случаю очистки в производственных циклах, промышленных выбросах и т.п., может осуществляться значительно эффективнее: с энергетической ценой ~ 100 эВ при степени разложения до 0.1.

Литература

1. Аскаръян Г.А., Батанов Г.М., Бархударов А.Э. и др. //Письма в ЖЭТФ. 1992. т.55. вып.9. с.500.
2. Аскаръян Г.А., Батанов Г.М., Бархударов А.Э. и др. //Физика плазмы. 1992. т.18. вып.9. с.1198.
3. Радиационно-плазмохимические методы в экологии. М:МРТИ АН СССР, 1989.
4. Бровкин В.Г., Колесниченко Ю.Ф., Хмара Д.В. //Прикладная физика. 1994. №4, с.5.
5. Колесниченко Ю.Ф., Хмара Д.В. //Письма в ЖТФ. 1993. т.19. вып.24. с.22.
6. Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Ivanov O.A., et al. in Abstracts of International Workshops "Microwave Plasma And Its Applications". Zvenigorod. Russia. 1994. p.57.
7. Колесниченко Ю.Ф., Хмара Д.В. //Письма в ЖТФ. 1993. т.19. вып.10. с.36.
8. Александров Н.Л., Вахрамеев К.А., Добкин С.В., и др. //Письма в ЖТФ. 1992. т.18. вып.3. с.73.
9. Александров Н.Л., Добкин С.В., Кончаков А.М., и др. //Физика плазмы. 1994. т.20. №5. с.492.
10. Гордеев О.А., Хмара Д.В. // Математическое моделирование. 2001. Т.13. № 9. С.3
11. Hayashi M. Proc. of 4-th Swarm Sem. And Inelastic Electron-Molecule Collisions Symp. Springer-Verlag, 1985, p.167.
12. Johnson J.R., Christophorou L.G., Carter J.G., //J.Chem.Phys. 1977. v.67. p.2196.
13. Jones R.K. //J.Chem.Phys. 1986. V.82. No 2. P.813.
14. Shimamori H., Tatsumi Y., Ogawa Y., Sunagawa T. //J.Chem.Phys. 1992. V.97. No 9. P.6335.
15. Gallagher J.W., Beaty E.C., Dutton J., Pitchford L.C. //J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. Vol.12. No.1. P.109.
16. Lee T.G. // J. Chem. Phys. 1963. V.67. №2. p.360.
17. Гордеев О.А., Колесниченко Ю.Ф., Хмара Д.В. //Химическая физика. 2000. Т.19.№ 1.