

На правах рукописи

Пушкарев Александр Иванович

**ГАЗОФАЗНЫЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ,
ИНИЦИИРУЕМЫЕ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ
ПУЧКОМ**

Специальность: 01.04.08 – Физика плазмы

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Томск - 2007

Работа выполнена в НИИ Высоких напряжений Томского политехнического университета Министерства образования и науки РФ

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Ремнев Геннадий Ефимович,
НИИ ВН ТПУ, г. Томск

**Официальные
оппоненты:** доктор технических наук, член-корреспондент
РАН, профессор
Котов Юрий Александрович
Институт электрофизики УрО РАН,
г. Екатеринбург

доктор физико-математических наук, профессор
Шаманин Игорь Владимирович
Томский политехнический университет, г. Томск

доктор физико-математических наук, профессор
Козырев Андрей Владимирович
Институт сильноточной электроники СО РАН,
г. Томск

Ведущая организация: Физический институт РАН, г. Москва

Защита состоится 25 сентября 2007 г. в 14³⁰ на заседании Диссертационного Совета ДС 212.025.01 в аудитории 228 10-го корпуса Томского политехнического университета по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина 2а, корпус 10 ТПУ

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского 55, отдел новых поступлений.

Автореферат разослан « » _____ 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



А.А. Орлов

Актуальность темы. Научная область, к которой относятся материалы, изложенные в диссертации – газофазные процессы в неравновесных условиях. Объект исследований – цепные газофазные процессы, протекающие при воздействии импульсного электронного пучка на смесь газов.

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 любой химический процесс в рамках классической кинетики экспоненциально ускоряется в соответствии с известным 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 непрерывным электронным пучком, в дуговом разряде 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 процессов, характеризующихся значительным превышением энергии на внутренних степенях свободы молекул по сравнению с термодинамически равновесным состоянием. В этом случае температура газа может быть ниже на 300-400К, что снижает потери энергии на нагрев стенок реактора, исходных компонент газовой смеси, а также облегчает закалку (стабилизацию) продуктов химического процесса.

За последние 30-40 лет в России и за рубежом выполнено много исследований, посвященных применению низкотемпературной плазмы для проведения газофазных химических процессов. При формировании низкотемпературной плазмы импульсным электронным пучком, в отличие от многих других методов, в ряде случаев обнаружено значительное снижение энергозатрат на конверсию газофазных соединений. Анализ экспериментальных работ, посвященных разложению примесей различных соединений (NO, NO₂, SO₂, CO, CS₂ и др.) в воздухе импульсным электронным пучком показал, что энергозатраты электронного пучка на разложение одной молекулы газа ниже ее энергии диссоциации. Это обусловлено тем, что при воздействии

пучка 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 газа или энергия экзотермических химических реакций цепного процесса (например, реакции окисления или полимеризации). Важно отметить, что 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. 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 иницированием цепного процесса вне области самовоспламенения при внешнем воздействии.

Перечисленные особенности протекания газофазных химических процессов в условиях воздействия импульсного электронного пучка показывают перспективность их применения в крупнотоннажном химическом производстве. Большинство исследований цепных газофазных процессов, в том числе при внешнем воздействии, выполнено российскими учеными и они являются продолжением работ лауреата Нобелевской премии Н.Н. Семенова. В своей нобелевской речи он отмечал, что проникающее излучение найдет применение для иницирования цепных процессов.

Цель работы. Исследование газофазных цепных химических процессов в условиях воздействия импульсным электронным пучком.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование закономерностей развития газофазных цепных химических процессов в условиях воздействия плазмы, формируемой импульсным электронным пучком, на примере процессов окисления водорода и метана.
2. Разработка научных основ процесса цепного плазмохимического синтеза нанодисперсных оксидов металлов, в том числе композиционных оксидов.
3. Исследование закономерностей развития цепного плазмохимического процесса конверсии галогенидов, в том числе фторидных соединений.
4. Разработка конструкции, изготовление и оптимизация режима работы сильноточного импульсного электронного ускорителя, предназначенного для проведения плазмохимических процессов в газофазных средах.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. При воздействии импульсного электронного пучка с параметрами: энергия электронов 450-500 кэВ, плотность тока пучка 0.2-0.4 кА/см², длительность импульса 60 нс, происходит смещение предела воспламенения

стехиометрической кислородоводородной смеси с 673К до 300К и снижение периода индукции с 100-200 мс до 2 - 3 мс.

2. Установлен колебательный характер процесса окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом при инициировании импульсным электронным пучком, процесс окисления сопровождается неравновесной конденсацией паров воды при окислении более 99.5% водорода.

3. Разработан новый метод синтеза нанодисперсных оксидов металлов, а также композиционных, при воздействии импульсного электронного пучка на газофазную смесь кислорода, водорода и галогенида металла, отличающийся низкими энергозатратами и низкой температурой синтеза частиц с кристаллической структурой. Синтез оксидов реализуется в цепном плазмохимическом процессе.

4. Разработан акустический метод измерения степени конверсии газофазных соединений, предназначенный для селективного контроля фазового перехода. В реакции пиролиза разработанный метод позволяет с точностью до 0.1% определять степень разложения метана на водород и углерод. Измерение частоты акустических волн проводится с помощью пьезодатчика, время измерения и обработки сигнала не превышает 0.2 с.

5. Установлено снижение амплитуды предимпульса с 45 кВ до 10-15 кВ (при амплитуде основного импульса 450-500 кВ) при принудительном размагничивании сердечника автотрансформатора электронного ускорителя в течение зарядки двойной формирующей линии. Обеспечен ресурс работы более 10^4 импульсов при выводе электронного пучка с плотностью тока 0.2-0.4 кА/см² и импульсной мощностью 2-3 ГВт из области генерации в плазмохимический реактор при эффективности преобразования энергии, подводимой к диоду, в кинетическую энергию электронов более 90 %.

Положения, выносимые на защиту:

1. При воздействии импульсного электронного пучка на стехиометрическую кислородоводородную смесь (давление от 2 до 60 кПа) осуществляется смещение предела воспламенения с 673К до 300К и снижение периода индукции до 2-3 мс. Процесс окисления водорода носит колебательный характер и сопровождается неравновесной конденсацией паров воды при окислении более 99.5% водорода.

2. Конверсия галогенидов (вольфрама, серы, кремния) в смеси с водородом при воздействии импульсного электронного пучка с параметрами: плотность тока пучка 0.2-0.4 кА/см², длительность импульса 60 нс осуществляется в цепном плазмохимическом процессе, основные источники энергии которого - экзотермические реакции галогена и конденсация атомов восстановленного вещества.

3. При воздействии импульсным электронным пучком на газофазную смесь галогенида металла (или смеси галогенидов), кислорода и водорода (в молях 5-20:25:50) реализуется цепной плазмохимический синтез наноразмерных оксидов, в том числе композиционных, с размером частиц 20-300 нм, энергозатратами пучка на конечный продукт 0.1-0.15 кВт·час/кг.

4. Разработан акустический метод контроля конверсии газофазных соединений, предназначенный для селективного измерения степени фазового перехода при разложении исходного соединения. Метод позволяет в реакции пиролиза метана с точностью до 0.1 % определять степень его разложения на водород и углерод.

5. Применение согласующего трансформатора между двойной формирующей линией и электронным диодом с принудительным размагничиванием сердечника трансформатора в течение зарядки двойной формирующей линии обеспечивает ресурс работы электронного ускорителя более 10^4 импульсов с эффективностью преобразования подводимой к диоду энергии в кинетическую энергию электронов более 90% при выводе пучка с плотностью тока 0.2-0.4 кА/см² из вакуумного диода в газофазную среду.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием независимых дублирующих экспериментальных методик измерения характеристик и параметров, сопоставлением и приемлемым совпадением результатов экспериментов с результатами расчетов и численного моделирования, а также сопоставлением полученных результатов с данными других исследователей, реализацией научных положений при практическом создании радиационных технологий. Полученные результаты не противоречат существующим представлениям о механизмах плазмохимических процессов и цепных реакций в газофазных соединениях.

Научно-практическая значимость работы заключается в том, что:

На основе выполненных исследований разработан метод синтеза наноразмерных оксидов титана, кремния и композиционных порошков, который позволяет значительно снизить энергозатраты электрофизической установки за счет организации цепного плазмохимического процесса. Продукты синтеза – нанодисперсные порошки представляют практическую ценность для применения в промышленности.

Разработана конструкция и изготовлен импульсный высокопоточный ускоритель, исследован и оптимизирован режим его работы, обеспечено формирование электронного пучка с требуемыми параметрами (плотность тока 0.2-0.4 кА/см², импульсная мощность 2-3 ГВт, сечение пучка более 15 см²).

Разработан акустический метод контроля фазового перехода при конверсии газофазных соединений. В реакции пиролиза метана метод позволяет с точностью до 0.1% определять степень разложения метана на водород и углерод. Разработанный метод позволяет оперативно и без отбора пробы контролировать процесс синтеза водорода и углерода из метана.

Разработана методика высокоразрешающей дозиметрии электронного пучка на основе дозиметрической пленки ПОР, которая позволяет значительно упростить и автоматизировать процесс обработки результатов экспериментов.

Личный вклад автора. Диссертация является итогом многолетних исследований, проведенных в НИИ Высоких напряжений ТПУ при непосредственном участии и руководстве автора. Автор внес определяющий вклад в постановку задач, выбор направлений и методов исследований. Часть результатов получена совместно с соавторами, фамилии которых указаны в

списке публикаций по теме диссертации. Феноменологическая модель цепного процесса синтеза нанодисперсных оксидов, механизм разложения галогенидов под действием электронного пучка, результаты исследования процессов генерации электронного пучка и вольтамперных характеристик планарного диода с взрывоэмиссионным катодом принадлежат лично автору. Автором самостоятельно выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследований. Обсуждение задач исследований, методов их решения и результатов проводилось совместно с соавторами.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на научных семинарах в НИИ Высоких напряжений, г. Томск, Институте электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург; Институте сильноточной электроники СО РАН, г. Томск; Институте неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск, секции «Физика низкотемпературной плазмы» РАН, г. Москва, а также на международных и национальных конференциях и симпозиумах: 3th, 4th и 5th International Symposium on pulsed power and plasma applications, 16th International Symposium on Plasma Chemistry (Italy, 2003), 13th и 14th International Symposium on High Current Electronics, 2th European Pulsed Power Symposium (Germany, 2004), The First Central European Symposium on Plasma Chemistry (Poland, 2006), международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2002), международной конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем (Томск, 2002 г.), международной конференции «Кристаллизация в наносистемах» (Иваново, 2002 г.), Российской конференции «Кремний – 2003» (Москва, 2003 г.), 5 международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2003 г.), 12 международной конференции «Радиационная физика и химия неорганических материалов» (Томск, 2003), XXXI Звенигородской конференции по физике плазмы и УТС (Москва, 2004 г.), международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» (Томск, 2004 г.), Всероссийской научной конференции по физике низкотемпературной плазмы «ФНТП-2004» (Петрозаводск, 2004 г.), Совещание «Кремний-2004» (Иркутск, 2004 г.), IV международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2004 г.), International conference «Energy saving technologies and environment» (Irkutsk, 2004), III Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2004 г.), 9 международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2004 г.), XXVII Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, 2004 г.), III Международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 2004 г.), II Всероссийской конференции «Прикладные аспекты химии высоких энергий» (Москва, 2004 г.), международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (Волгоград, 2004 г.), международной конференции «Фундаментальные проблемы разработки нефтегазовых месторождений, добычи и транспортировки углеводородного сырья» (Москва,

2004 г.), IV Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 2005 г.), III Международный симпозиум «Горение и плазмохимия» (Алматы, 2005 г.), 7 Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано)-систем» (Москва, 2005 г.), International Conference on physics of shock waves, combustion, detonation and non-equilibrium (Minsk, Belarus, 2005), Всероссийского симпозиума «Фундаментальные проблемы приложений физики низкотемпературной плазмы» (Петрозаводск, 2005 г.).

Материалы диссертации вошли в отчеты по проектам:

- грант РФФИ 06-08-00147 (2006-2008 г.) «Исследование процесса генерации сильноточного электронного пучка наносекундной длительности и поглощения его энергии в газах и жидкостях», руководитель Пушкарев А.И.

- гранты РФФИ 06-03-46002, 06-03-02001 на издание монографии «Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме. – Новосибирск: Наука, 2006», руководитель Пушкарев А.И.

- проект Минатома-Минобразования РФ «Экспериментальное исследование и моделирование химических реакций в плазме, формируемой импульсным электронным пучком», 2004 год, руководитель Ремнев Г.Е., ответственный исполнитель Пушкарев А.И.

- проект ведомственной научной программы “Развитие научного потенциала высшей школы” за 2005 год «Исследование процесса синтеза нанодисперсных оксидов в цепном химическом процессе инициируемым импульсным сильноточным электронным пучком наносекундной длительности», руководитель Ремнев Г.Е., ответственный исполнитель Пушкарев А.И.

В 2006 году за цикл работ «Цепные процессы в низкотемпературной плазме» Пушкарев А.И. стал лауреатом Всероссийского конкурса «Инженер года-2006» Российского союза научных и инженерных общественных организаций по направлению «Техника высоких напряжений».

Работы по теме диссертации поддержаны грантом 2007-3-1.3-25-01-066 федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» по теме: «Цепной плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов с кристаллической структурой».

Публикации. Число основных публикаций по теме диссертации - 60, в том числе 1 монография, 24 статьи в реферируемых журналах, 7 патентов РФ; 28 докладов в материалах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, пять глав, заключение, список используемой литературы из 201 наименования. Работа изложена на 197 страницах, содержит 126 рисунков и 23 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований по теме диссертационной работы и изложено краткое содержание глав диссертации. Во введении сформулированы научная новизна выполненной работы, ее научно-практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации выполнен обзор работ, посвященных исследованию газофазных плазмохимических процессов. Рассмотрены результаты экспериментов по разложению примесей промышленных газов (SO_2 , NO , NO_2 , CS_2), органических веществ (стирол и др.) в воздухе (концентрация 0.1-1%) при воздействии импульсного электронного пучка.

Известно, что при радиационном разложении различных соединений величина радиационно-химического выхода продуктов слабо зависит от кинетической энергии электронов и составляет несколько молекул на 100 эВ [1]. Энергозатраты на разложение исходной молекулы соответственно равны 20-40 эВ. Анализ работ показал, что во многих случаях энергозатраты электронного пучка на разложение одной молекулы газа значительно ниже этой величины, меньше даже ее энергии диссоциации. Полученные результаты авторы объясняют протеканием цепных химических процессов под воздействием электронного пучка. В работе [2] показано, что при определенных значениях плотности тока электронного пучка окисление диоксида серы может происходить с низкими энергозатратами (менее 1 эВ/молек. SO_2) в результате цепного процесса с ион-молекулярными реакциями продолжения цепи. Эксперименты были выполнены для газовой смеси 1% SO_2 +3.4% H_2O +19.6% O_2 +76% N_2 , полное давление смеси 740 Тор, температура смеси 298К. Был использован импульсный электронный пучок длительностью 300 нс. Плотность тока пучка изменялась от 0.015 до 10 А/см², что соответствовало поглощаемой газом энергии от 0.1 до 30 мДж/см³.

Дальнейшее развитие экспериментальных исследований цепных процессов в плазме, создаваемой импульсными пучками электронов, было предпринято группой Новоселова Ю.Н. в Институте электрофизики УрО РАН. Ими представлены результаты комплексных 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 SO_2 . Показано существование оптимальных значений плотности тока электронного пучка, длительности его импульса и напряженности внешнего электрического поля, при которых затраты на удаление одной молекулы SO_2 минимальны (0.7 эВ/молекулу). Определена граница разделения цепного и радикального механизмов очистки по концентрации SO_2 .

1. Сараева В.В. Радиолит углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 256 с.

2. Баранчиков Е.И., Беленький Г.С., Денисенко В.П. и др. Окисление SO_2 в воздухе под действием сильнофокусированного пучка релятивистских электронов // Доклады Академии наук. – 1990. – Т. 315, № 1. – С. 120–123.

Аналогичные исследования выполнены Новоселовым Ю.Н. по удалению молекул NO и NO₂ из модельной смеси, облучаемой импульсным электронным пучком микросекундной длительности. Исследовались характеристики очистки воздушной смеси от примеси в зависимости от ее концентрации. Получено, что при малых концентрациях NO величина энергозатрат значительна и составляет десятки электрон-вольт на одну молекулу. Увеличение [NO]₀ приводит к снижению энергозатрат. При [NO]₀=0.55% ее величина снижается до 2 эВ/молек. (энергия диссоциации NO равна 6.5 эВ, O₂ -5.12 эВ). Это указывает на реализацию цепного механизма разложения NO в данных условиях. Увеличение длительности импульса или плотности тока электронного пучка вызывает снижение степени очистки и увеличение затрат энергии на удаление одной токсичной молекулы. 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 поглощенной дозы импульсного пучка электронов (при увеличении длительности импульса или плотности тока) указывает на реализацию нового механизма разложения примеси.

Цепной механизм протекания реакций обнаружен группой Новоселова Ю.Н. при исследовании разложения сероуглерода под действием импульсного электронного пучка и в несамостоятельном объемном разряде, инициируемом электронным пучком. В [3] приведены результаты исследований процессов воздействия импульсных электронных пучков нано- и микросекундной длительности на азотно-кислородную смесь атмосферного давления с примесью сероуглерода CS₂. Обнаружены два режима конверсии примеси, зависящие от параметров используемого пучка и отличающиеся как механизмом, так и конечными продуктами. При облучении смеси наносекундным пучком электронов получено, что 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 CS₂ в несамостоятельном объемном разряде, инициируемом наносекундным пучком. 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. Увеличение напряженности поля приводит к значительному росту затрат энергии, величина которых при $E > 10$ кВ/см превышает 35 эВ/молек.

В режиме облучения смеси пучком микросекундной длительности также зафиксировано линейное снижение концентрации CS₂ с ростом числа импульсов облучения. В интервале [CS₂]₀=0.3-1% затраты энергии на конверсию сероуглерода составляли соответственно 1.8 - 1.2 эВ/молек. Низкие

3. 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.

значения затрат энергии указывают на осуществление цепного процесса. Для анализа механизмов конверсии CS_2 создана модель плазмохимических процессов, инициируемых пучками электронов в азотно-кислородной смеси с примесью сероуглерода.

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. Особенности плазмохимических процессов можно сравнивать по эффективности конверсии метана. В первой главе диссертации выполнен обзор работ по плазменному пиролизу метана, плазмохимическому парциальному окислению метана, паровой и углекислотной конверсии метана в условиях газового разряда. Обзор работ показал, что существенное снижение энергии разряда на разложение метана реализуется только при организации цепного процесса конверсии. В этом случае затраты энергии СВЧ-разряда на разложение метана не превышают 1 эВ/молек. CH_4 .

Выводы по 1 главе.

1. Воздействие импульсного электронного пучка на газофазные соединения, в отличие от многих других методов формирования плазмы, создает благоприятные условия для цепного механизма конверсии. Существенное снижение энергии разряда на разложение метана реализуется только при организации цепного процесса конверсии. В этом случае затраты энергии разряда на разложение метана не превышают 1 эВ/молек. CH_4 .

2. Отсутствуют экспериментальные исследования известных цепных газофазных процессов (окисление водорода, метана и др.) в условиях плазмы импульсного электронного пучка.

3. На настоящий момент не изучена возможность организации цепных плазмохимических процессов под воздействием импульсного электронного пучка в широком классе химических соединений - галогенидах металлов. Продукты разложения галогенидов (атомарный фтор, хлор и др.) могут вступать в экзотермические реакции с выделением энергии, которая может использоваться на диссоциацию молекул по цепному механизму.

4. Не исследована возможность организации цепного процесса разложения газофазных соединений металлов при кластерообразовании. Не изучена возможность использования энергии, выделяющейся при конденсации (продуктов реакции или исходных молекул) на разложение молекул исходной смеси.

Во второй главе диссертации описан экспериментальный стенд, на котором выполнены исследования. Представлены используемые методики исследования продуктов и процесса конверсии газофазных соединений. В данной главе изложен разработанный акустический метод измерения степени конверсии газофазных соединений.

Для исследования газофазных плазмохимических процессов был разработан и изготовлен высокоэнергетичный импульсный ускоритель электронов ТЭУ-500. Параметры ускорителя: кинетическая энергия электронов 450-500 кэВ; выведенный ток до 10 кА; длительность импульса 60 нс; частота следования до 5 имп./с; энергия в импульсе до 200 Дж. На разработанный ускоритель получен патент РФ.

Для определения состава исходной смеси и продуктов конверсии использовали газовый хроматограф - масс-спектрометр TRACE DSQ. Он предназначен для исследования молекулярного состава сложных органических и неорганических соединений, имеющих температуру кипения ниже 500°C. Отличительной особенностью прибора является высокая чувствительность, позволяющая определять вещества с содержанием от 1 мкг/л. Часть измерений химического состава выполнена с помощью масс-спектрометра MX-7304. Он использовался для определения состава исходной смеси газов и продуктов реакции при исследовании диссоциации тетрахлорида кремния, гексафторида серы и метана. Выходной сигнал масс-спектрометра передавался на компьютер через АЦП Лан-7 с гальванической развязкой. Содержание компонент газовой смеси оценивали по площади соответствующего пика.

Размер нанодисперсных оксидов определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL-II-100 с ускоряющим напряжением 100 кВ.

Исследования элементного состава оксидов были выполнены на энергодисперсионном рентгено-флуоресцентном спектрометре «Oxford ED2000».

Для анализа химического состава и строения твердых веществ использовалось измерение оптического спектра поглощения в инфракрасной области (400-4000 см⁻¹). Использование этого метода для исследования нанодисперсных частиц позволяет выполнить объемный анализ вещества, так как глубина проникновения ИК-излучения превышает размер частиц. Для проведения этого анализа использовался ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700.

Для определения кристаллической структуры наноразмерного порошка использовалась стандартная методика рентгенофазового анализа. Анализ синтезированного наноразмерного порошка проводился на установке «Дрон» (rad. Co, $\lambda = 1.7901 \text{ \AA}$) с выводом дифракционного спектра на компьютер.

Во второй главе диссертации представлен разработанный метод измерения степени конверсии газофазных соединений, позволяющий селективно контролировать фазовый переход. В основе метода лежит изменение частоты звуковых волн в замкнутом реакторе при фазовом переходе (в твердые или жидкие продукты) исходного газофазного соединения. Звуковые волны формируются при поглощении импульсного электронного пучка в обрабатываемой газовой смеси. Измерение частоты акустических волн проводится с помощью пьезодатчика и не требует сложного оборудования. Время измерения и обработки сигнала не превышает 0.2 с. В реакции пиролиза метана разработанный метод позволяет с точностью до 0.1 % определять степень его разложения на водород и углерод. С помощью разработанного

метода можно оперативно и без отбора пробы контролировать процесс синтеза водорода и углерода из метана. На этот метод получен патент РФ.

Выводы по 2 главе. Разработанный импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500 и лабораторный стенд на его основе обеспечивают проведение экспериментальных исследований неравновесных плазмохимических процессов с хорошей воспроизводимостью и достаточной диагностикой режимов работы. Для проведения исследований использовалось современное диагностическое оборудование, позволяющее выполнить исследования с высокой точностью и достоверностью. Используемые методы исследований характеристик синтезированных нанодисперсных оксидов металлов, кинетики процесса синтеза и режима работы электронного ускорителя являются общепринятыми.

В третьей главе диссертации описана конструкция и результаты исследования параметров импульсного электронного ускорителя ТЭУ-500, специально разработанного для проведения газофазных плазмохимических процессов. Выполнены исследования эффективности работы узлов ускорителя, стабильности параметров электронного пучка при работе с частотой до 10 имп./с. Выполнены исследования процессов плазмообразования и основных характеристик электронного пучка, формируемого импульсным электронным ускорителем.

Конструкция ускорителя. На рис. 1 показана принципиальная схема ускорителя.

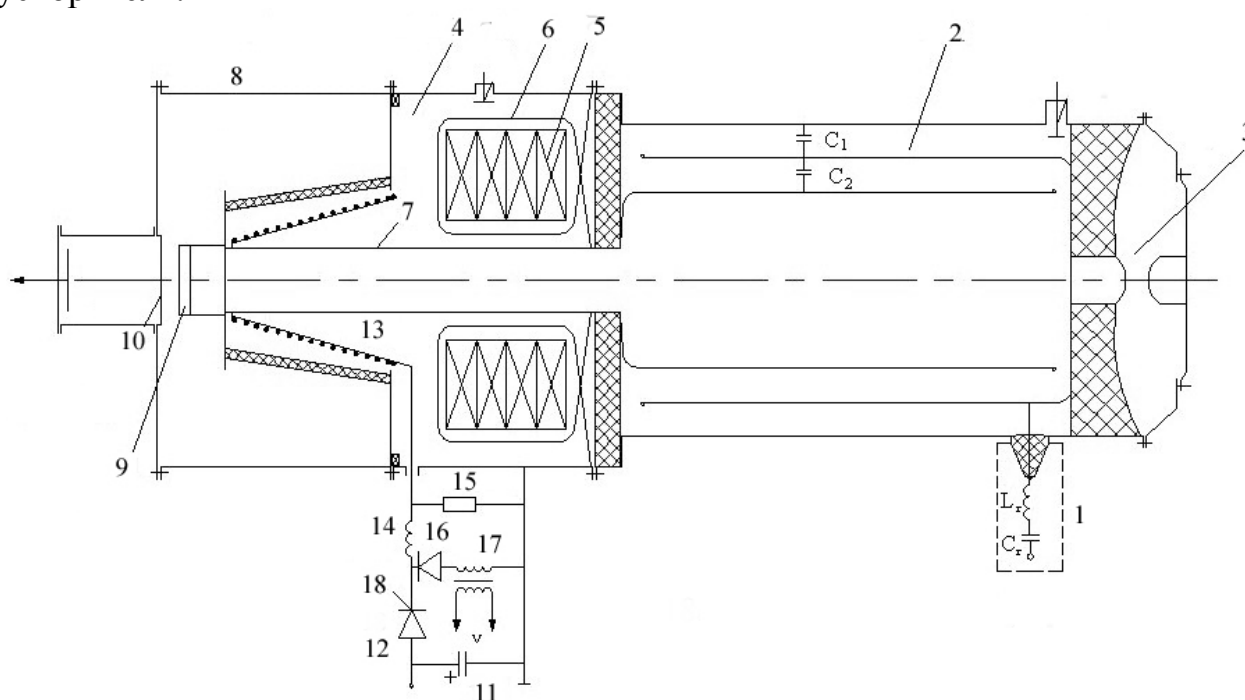


Рис. 1. Принципиальная схема ускорителя ТЭУ-500.

Газонаполненный генератор импульсного напряжения (ГИН) 1, собранный по схеме Аркадьева-Маркса, содержит семь ступеней конденсаторов К75-74 (40 кВ, 47 нФ) по два в каждой ступени. Собственная индуктивность ГИН ~ 1.5 мкГн. ДФЛ 2 с деионизированной водой в качестве диэлектрика

имеет емкость плеч $C_1 = C_2 = 6.5$ нФ. Суммарная емкость ДФЛ равна выходной (ударной) емкости ГИНа. ДФЛ коммутируется газовым разрядником 3.

Отличительной особенностью конструкции ускорителя является использование повышающего трансформатора, включенного между двойной формирующей линией (ДФЛ) и диодом. Согласующий трансформатор помещен в масляный объем 4 и содержит четыре сердечника 5 из пермаллоевой ленты 50НП-0.01. Вокруг сердечников уложено 12 одиночных витков 6, которые равномерно (по азимуту) распаяны к внутреннему электроду ДФЛ. К промежутку анод - катод диода (9-катод, 10-анод) дополнительно к виткам 6 трансформатора подключен виток, образованный катододержателем 7 и корпусом ускорителя 8. Таким образом, диод (анод-катодный зазор) оказывается включенным по автотрансформаторной схеме с повышением напряжения в 2 раза относительно выходного напряжения ДФЛ.

Принудительное насыщение сердечника трансформатора во время зарядки ДФЛ позволило значительно уменьшить амплитуду предимпульса и его влияние на работу диода без применения обостряющего разрядника. Для насыщения сердечника трансформатора до стадии формирования основного импульса напряжения введен узел принудительного размагничивания. Он состоит из конденсатора 11, тиристора 12, индуктивности размагничивания 13, развязывающей индуктивности 14, сопротивления 15, защитного диода 16 и дросселя насыщения 17.

Исследование эффективности работы узлов ускорителя. В диссертации приведены результаты исследования потерь энергии в электронном ускорителе. Распределение энергии обобщено в таблице 1.

Таблица 1. Распределение энергии (в импульсе) в узлах ускорителя, Дж

Ускоритель	ГИН	ДФЛ	НСГ1	НСГ2	Эл. пучок
без трансформатора	380±10	290±10	90±5	58±5	15±2
с трансформатором	380±10	290±10	260±5	250±5	180±5

НСГ1 соответствует полной выходной энергии наносекундного генератора, а НСГ2 – выходной энергии наносекундного генератора в основном импульсе.

Использование трансформатора в ускорителе позволило значительно повысить эффективность работы наносекундного генератора и ускорителя в целом. Наносекундный генератор обеспечивает высокую эффективность генерации выходного напряжения - к.п.д. более 80% и мало меняется в широком диапазоне энергии выходного импульса. К.п.д. планарного диода при этом превышает 60% для выведенного электронного пучка. Если учесть, что 30% электронов поглощается анодной решеткой, то к.п.д. преобразования энергии, подводимой к диоду, в энергию электронов достигает 90%.

Исследования ускорителя при работе в частотном режиме показали, что основными нестабильными узлами являются наносекундный генератор и диодный узел. С ростом частоты до 10 имп./с. разброс амплитуды импульсов, формируемых наносекундным генератором, увеличивается до 7.6 %.

Исследование ВАХ планарного диода с взрывоэмиссионным катодом.

Исследования работы различных узлов ТЭУ-500 показали, что диодный узел электронного ускорителя является наиболее энергонапряженным, определяющим в основном его ресурс. Поэтому режим работы диодного узла исследован наиболее тщательно. Известно, что электронный ток ограничивается эмиссионной способностью катода и объемным зарядом в анод-катодном зазоре [4]. Очевидно, что режим ограничения тока только объемным зарядом более предпочтителен с точки зрения стабильности работы диода. Кроме того, в этом режиме распределение тока по сечению пучка будет более однородным. Поэтому при исследовании ВАХ диода основной целью было определение источника потерь и условий, при которых влияние эмиссионной способности катода на работу диода незначительно.

Анализ режима работы планарного диода удобно проводить по его первеансу. Расчет первеанса в диссертации выполнен при условии, что диод работает в режиме ограничения тока объемным зарядом, величина анод-катодного зазора уменьшается, а площадь эмиссионной поверхности увеличивается за счет разлета плазмы [4]. Расчет выполнен по соотношению:

$$P = \frac{2.33 \cdot 10^{-6} \cdot \pi (r_0 + v \cdot t)^2}{(d_0 - v \cdot t)^2} \quad (1)$$

где r_0 - радиус катода, v - скорость разлета плазмы, d_0 - анод-катодный зазор.

На рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные значения первеанса диода с графитовым катодом при разной скорости разлета плазмы.

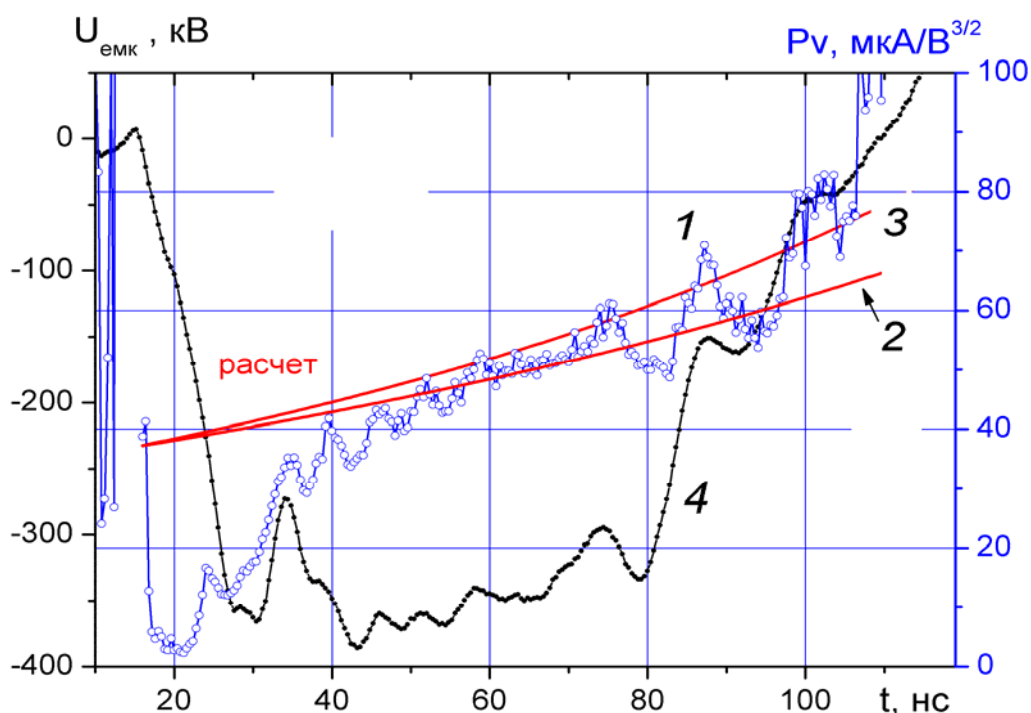


Рис. 2. Экспериментальные значения первеанса планарного диода (1, точки) и расчетные по соотношению (1) при скорости разлета плазмы $2 \cdot 10^6$ см/с (2) и $2.5 \cdot 10^6$ см/с (3). 4 – осциллограмма напряжения. Катод-графит, зазор 10 мм.

Достигнутая точность измерения ВАХ позволяет определить скорость разлета взрывоэмиссионной плазмы с погрешностью не более 10 %.

При изменении зазора анод-катод от 10 до 17 мм импеданс диода менялся от 30 до 100 Ом. На рис. 3 показаны значения импеданса диода при разных а-к зазорах. С увеличением зазора продолжительность работы диода в режиме ограничения тока эмиссионной способностью катода возрастает, что ведет к снижению стабильности работы и увеличению неоднородности пучка.

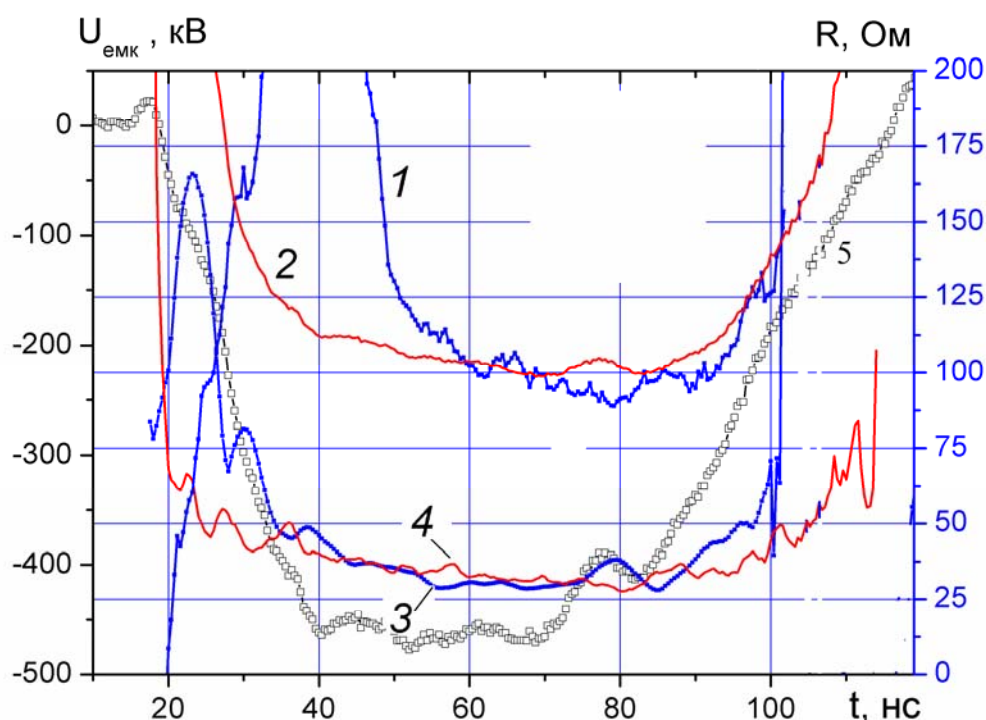


Рис. 3. Экспериментальные (1, 3) и расчетные (2, 4) значения импеданса диода при зазоре а-к 17 мм (1, 2) и 10 мм (3, 4). Кривая 5 – напряжение. Катод диаметром 45 мм, графит.

Большой интерес представляет работа диода с многоострийным катодом. Наличие неоднородностей на поверхности катода ведет к локальному увеличению напряженности электрического поля и значительному сокращению времени образования взрывоэмиссионной плазмы. В работе [5] показано, что ток для системы с плоскими электродами и одиночным катодным факелом, возникшим на месте искусственно созданного микровыступа равен:

$$I_{ч-л} = 44.4 \cdot 10^{-6} \cdot U^{3/2} \cdot \left(\frac{v \cdot t}{d_0} \right)^2 \quad (2)$$

Это соотношение получается из уравнения Чайлда-Ленгмюра при условии, что площадь катода равна $\pi \cdot (v \cdot t)^2$, а форм-фактор $F=6$. Для многоострийного катода, у которого расстояние между остриями много больше произведения скорости расширения плазмы на длительность импульса напряжения, отдельные иглы

5. Шубин А.Ф., Юрике Я.Я. О росте тока в начальной стадии вакуумного пробоя между плоскими электродами при медленном увеличении напряжения //Известия ВУЗов, Физика, 1975, т.157, №6, С. 134-136.

можно рассматривать как независимые эмиссионные центры. Тогда первеанс диода (при условии, что площадь одиночного эмиссионного центра равна $\pi(v \cdot t)^2$, зазор анод-катод сокращается движущейся плазмой по закону $d(t) = d_0 - v \cdot t$, скорость расширения плазмы постоянна во всех направлениях в течение формирования электронного пучка) для катода с N иглами равен:

$$P = \frac{I}{U^{3/2}} = \frac{6 \cdot N \cdot 2.33 \cdot 10^{-6} \cdot \pi \cdot (v \cdot t)^2}{(d_0 - v \cdot t)^2} \quad (3)$$

В третьей главе описаны экспериментальные исследования ВАХ планарного диода с катодом, имеющим 140 вольфрамовых игл диаметром 1 мм. Высота игл 11 мм, расстояние между ними 4 мм. Общий диаметр катода равен 43 мм. На рис. 4 показаны экспериментальные значения первеанса диода в течение генерации электронного пучка и расчетные по соотношению (3) при $v = 3.5 \cdot 10^6$ см/с, кривая (2).

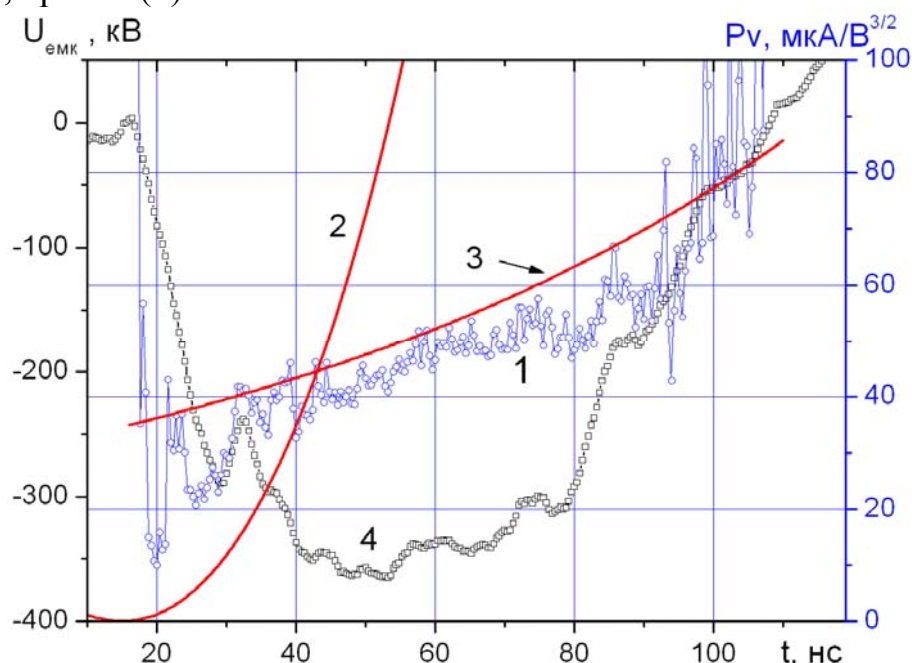


Рис. 4. Экспериментальные (1) и расчетные (2, 3) значения первеанса диода с многоигольчатым катодом при а-к зазоре 12.5 мм. Кривая 4 - напряжение.

Зависимость (3) соответствует расчету по соотношению (1), описывающему поведение многоигольчатого катода как однородной эмиссионной поверхности (с начальным диаметром 43 мм), которая расширяется с постоянной скоростью $3.5 \cdot 10^6$ см/с. Для согласования экспериментальных и расчетных данных введен форм-фактор $F = 1.6 \pm 0.05$. Описание поведения многоигольчатого катода суммой независимых эмиссионных центров дает расхождение с экспериментом.

Исследования первеанса планарного диода с многоострийным катодом из различных материалов показали, что при согласовании импеданса диода с выходным сопротивлением наносекундного генератора ВАХ диода удовлетворительно описывается соотношением Чайлда-Ленгмюра при учете разлета плазмы и форм-фактора. В таблице 2 приведены полученные значения v и F для разных катодов.

Таблица 2

Катод	Форм-фактор	Скорость плазмы
графитовый сплошной 45 и 60 мм	1 ± 0.05	$2.5 \cdot 10^6$ см/с
из углеродной ткани 45 мм	1.7 ± 0.05	
многоигольчатый вольфрамовый	1.6 ± 0.05	$3.5 \cdot 10^6$ см/с
медный сплошной	1 ± 0.05	$4 \cdot 10^6$ см/с
медный многоострый	1.3 ± 0.05	

Получено, что скорость разлета взрывоэмиссионной плазмы и форм-фактор определяются только материалом катода и постоянны в течение импульса, при изменении анод-катодного зазора и диаметра катода. Наличие неоднородностей на поверхности катода снижает время, в течение которого ток диода ограничивается эмиссионной способностью катода, с 20-30 нс до 5-10 нс.

Исследование потерь импульсного электронного пучка. При выводе электронного пучка из вакуумного объема диодной камеры в плазмохимический реактор наиболее критичным узлом является выходное окно, содержащее анодную фольгу и опорную решетку. К ним предъявляются взаимоисключающие требования – высокая механическая прочность и высокая прозрачность для пучка. С целью оптимизации конструкции диодного узла исследованы основные источники потерь выведенного электронного пучка.

Наличие потерь в диодном узле определяли по балансам тока, заряда и энергии. Полный ток, поступающий в диодный узел от наносекундного генератора, равен сумме тока выведенного электронного пучка, тока перезарядки емкости диодного узла и тока паразитных потерь. На рис. 5 показано изменение потерь тока в диодном узле в течение генерации пучка.

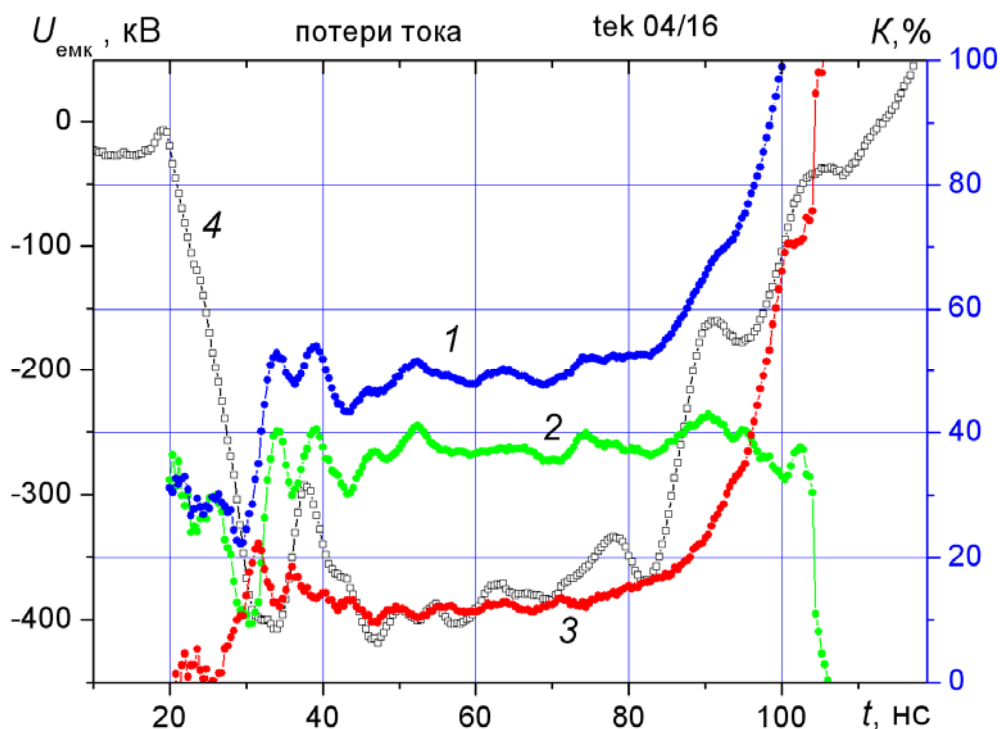


Рис. 5. Потери тока электронного пучка при выводе из диода: 1- полные потери, 2 – потери в решетке (прозрачность 70%), 3 – потери в фольге. Кривая 4-напряжение. Катод диаметром 45 мм, графит, зазор 10 мм.

Полученные данные позволяют рассчитать потери электронного пучка в анодной фольге как разность полных потерь и потерь в анодной решетке (кривая 3 рис. 5). Для диода с графитовым катодом характерно большое время задержки формирования плазмы относительно фронта напряжения. В течение этого периода импеданс диода очень большой, превышает 200-300 Ом (см. рис. 3). Наносекундный генератор при этом работает в режиме холостого хода и выходное напряжение резко растет, что характерно для генератора с трансформатором на выходе. При выводе электронного пучка через разделительную фольгу это позволяет уменьшить потери за счет снижения доли электронов с низкой энергией. Использование катода из углеродной ткани снижает задержку плазмообразования, но приводит к увеличению потерь электронов в анодной фольге. Потери энергии для разных катодов диаметром 45 мм приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Материал катода	Полная энергия	Энергия эл. пучка		Потери на решетке	Потери в фольге
		без фольги	с фольгой		
графит	255-264 Дж	151-165 Дж	124 Дж	104-113 Дж	18-36 Дж
	100 %	57-64 %	47-49 %	36-43 %	6-11 %
углеродная ткань	229-248 Дж	154 Дж	112-118 Дж	75-94 Дж	17-61 Дж
	100 %	62-67 %	45-51 %	33-38 %	12-13 %

Экспериментальные данные, представленные на рис. 5 и в таблице 3, включают потери тока при формировании пучка и на пути от эмиссионной поверхности катода до выходного окна. Эти потери не превышают 10-15%, что сравнимо с точностью измерений. Для определения причины потерь и более точной оценки их вклада были выполнены исследования ВАХ при использовании в качестве анода плоского коллектора ЦФ диаметром 92 мм. Исследовались зависимости изменения потерь заряда в течение генерации электронного пучка для катодов, выполненных из графита, углеродной ткани, меди, многоострийного медного и вольфрамового катодов.

В диссертации приведены результаты исследования рассеяния электронов в а-к зазоре. На рис. 6 показана зависимость угла раствора пучка электронов от расстояния анод-катод для разных катодов. Снижение угла раствора с увеличением а-к зазора обусловлено уменьшением искажения силовых линий электрического поля вдали от катода. Величина половинного угла раствора электронов составляет 68° при малых а-к зазорах и уменьшается с увеличением зазора до 60 градусов. Полученные значения угла раствора нужно использовать при проектировании ускорителя.

В третьей главе описан режим работы диода с дискретной эмиссионной поверхностью на катоде. Получено, что экспериментальная ВАХ планарного диода с графитовым катодом в начальный период времени (при дискретной эмиссионной поверхности катода) удовлетворительно описывается модифицированным соотношением Чайлда-Ленгмюра при условии возникновения отдельных эмиттеров за время менее 5 нс и увеличения их радиуса с постоянной скоростью.

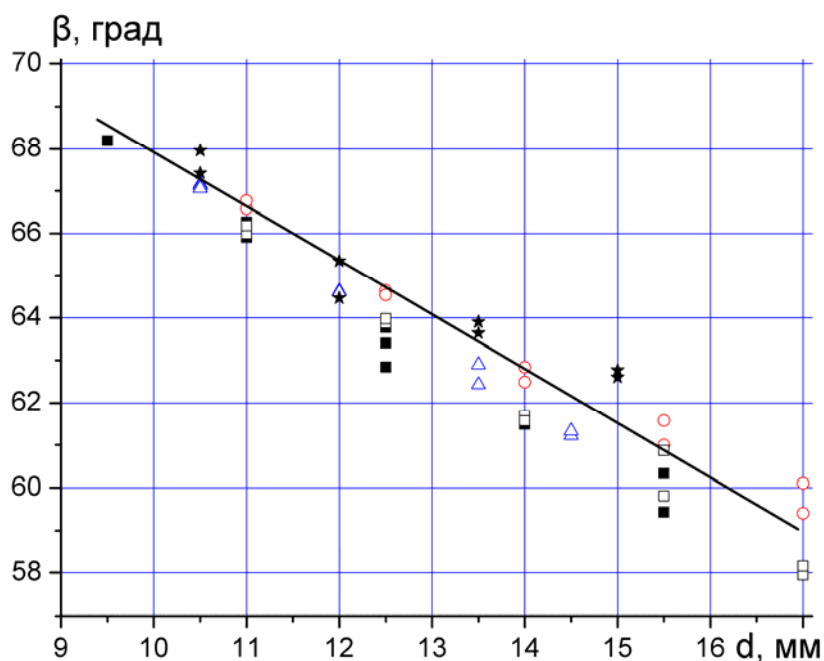


Рис. 6. Зависимость угла раствора пучка электронов от величины анод-катодного зазора. Катоды: графитовый, диаметр 45 мм (■) и 60 мм (*), многоострый медный, диаметр 43 мм (○), из углеродной ткани, диаметр 45 мм (Δ), игольчатый, диаметр 43 мм (□).

На рис. 7 показано изменение суммарной площади дискретной эмиссионной поверхности на катоде в течение генерации электронного пучка. Расчет выполнен для катода диаметром 60 мм, $v = 2.5 \cdot 10^6$ см/с и начального расстояния между эмиссионными центрами 3.5 мм.

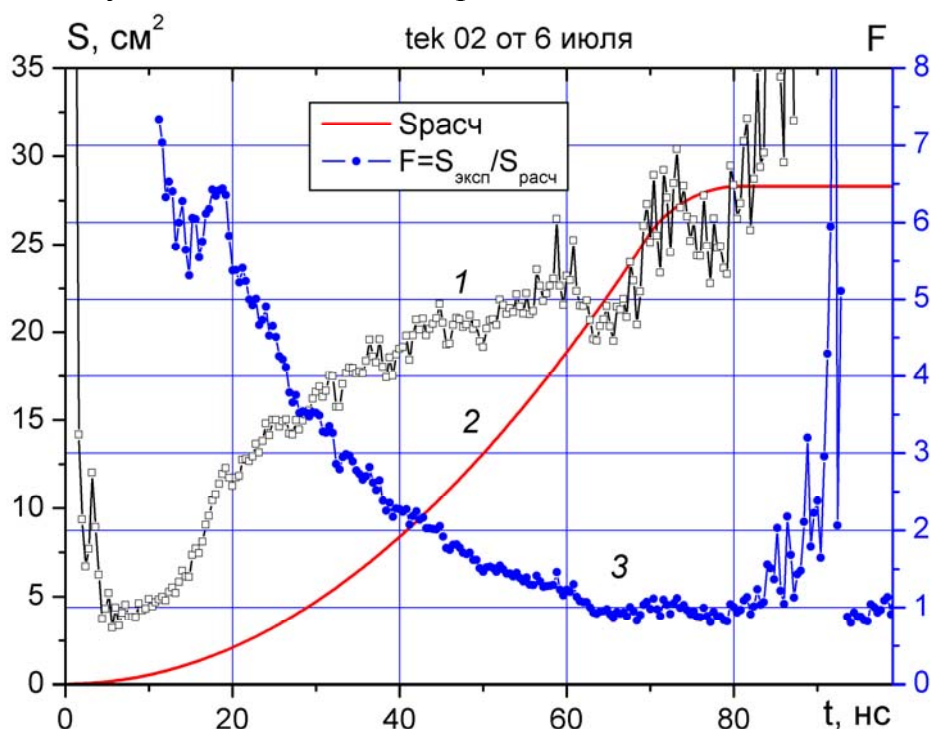


Рис. 7. Экспериментальные (1) и расчетные при $F=1$ (2) значения площади эмитирующей поверхности катода. Катод- графит, диаметр 60 мм ($S=28$ см²), при зазоре 12 мм. Кривая 3 – изменение форм-фактора.

На рис. 7 показано также изменение форм-фактора, равного отношению экспериментальных значений электронного тока к расчетным по соотношению Чайлда-Ленгмюра ($F=1$). В начальный период времени, когда отношение радиуса эмиссионного центра к расстоянию между соседними центрами менее 0.14 ($t < 20$ нс на рис. 7), величина форм-фактора постоянна (в пределах точности измерения) и равна 6. Это соответствует экспериментальным значениям, полученным при исследовании одиночного эмиссионного центра (см. уравнение 2). С ростом размера эмиттеров величина форм-фактора снижается до 1, что соответствует ВАХ планарного диода со сплошной эмиссионной поверхностью на катоде. Аналогичное изменение величины форм-фактора получено и для других зазоров.

Выводы по 3 главе.

Разработана конструкция и изготовлен сильноточный импульсный электронный ускоритель, предназначенный для проведения плазмохимических процессов в газофазных средах. Выполнены экспериментальные исследования эффективности работы основных узлов ускорителя, выбран оптимальный режим работы, обеспечивающий генерацию электронного пучка с плотностью выведенного тока 0.2-0.4 кА/см², импульсной мощностью 2-3 ГВт. Обеспечен ресурс работы более 10⁴ импульсов и к.п.д. 40-50% при выводе электронного пучка из области генерации в реактор. Ресурс ускорителя ограничен анодной фольгой.

Выполнены исследования ВАХ планарного диода с взрывоэмиссионным катодом, изготовленным из разных материалов, в том числе многоострийным. Определен режим работы ускорителя и характеристики диода, при которых он работает в стабильном режиме - при ограничении электронного тока объемным зарядом в диоде. Эмиссионная способность катода при этом незначительно влияет на величину электронного тока. Отклонение ВАХ от расчетной из-за влияния периферии катода не превышает 10%.

Исследования баланса тока, заряда и энергии диодного узла ускорителя показали, что основным источником потерь электронов в планарном диоде является их рассыпание в анод-катодном зазоре, вызванное искажением электрического поля на периферии катода. В режиме согласования импеданса диода с выходным сопротивлением наносекундного генератора величина потерь заряда не превышает 12%.

В четвертой главе диссертации изложены результаты экспериментальных исследований цепных процессов при внешнем воздействии. Первая часть главы посвящена исследованию основных параметров (период индукции, пределы воспламенения, кинетика процесса окисления, степень выгорания и др.) цепного разветвленного процесса окисления водорода при инициировании воспламенения импульсным электронным пучком. В четвертой главе рассмотрены также особенности цепных процессов пиролиза и окисления метана в условиях воздействия импульсным электронным пучком. Приведены результаты исследований по разложению фторидных соединений (SF_6 , WF_6) и хлоридов ($SiCl_4$, CCl_4) в плазме импульсного электронного пучка, работы по синтезу оксидов азота.

Исследование цепного процесса окисления водорода. Характерной особенностью цепных процессов является наличие задержки (периода индукции) их развития после формирования условий воспламенения. Воздействие электронного пучка приводит к значительному сокращению периода индукции (см. рис. 8). Зависимость периода индукции от давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ имеет форму, характерную для цепных процессов - увеличение периода индукции вблизи пределов воспламенения. Увеличение объема реактора снижает ингибирующее действие его стенок, что увеличивает скорость развития цепного процесса и вызывает уменьшение периода индукции (кривая 2 рис. 8).

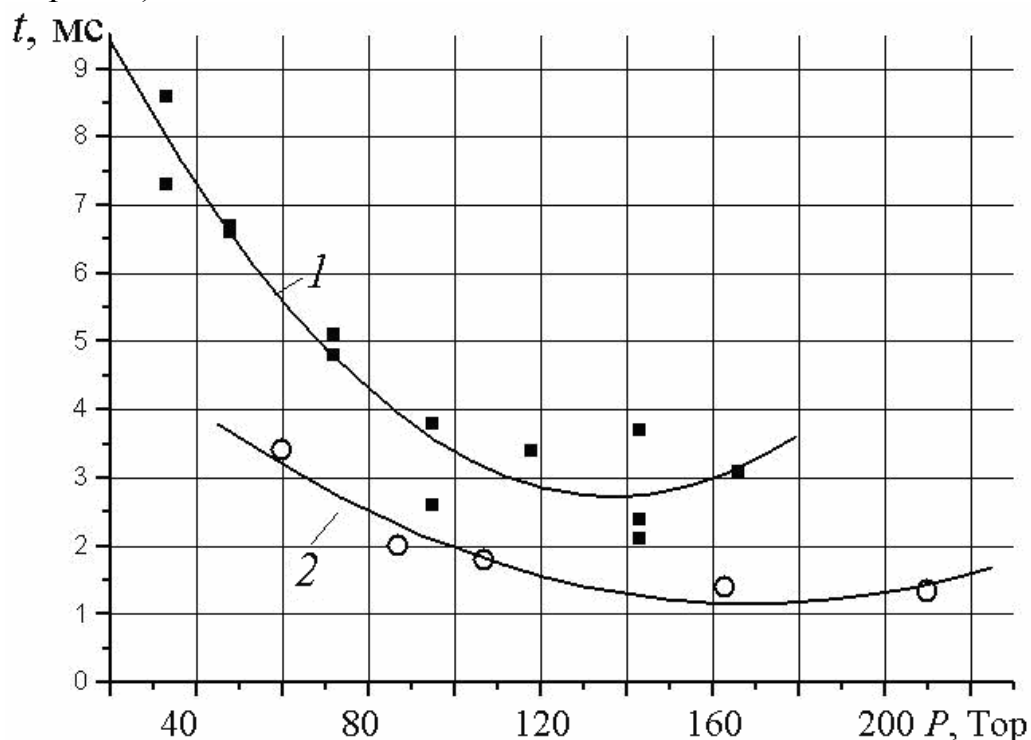


Рис. 8. Зависимость периода индукции от исходного давления смеси газов для разных реакторов: объемом 1.6 литра (1) и 3.2 литра (2).

Это подтверждает, что в условиях воздействия импульсного электронного пучка окисление водорода осуществляется в цепном процессе.

В диссертации выполнено сравнение значений периода индукции и температурных пределов воспламенения при разных видах воздействия. В области высоких температур, когда воспламенение кислородоводородной 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 энерговыделением, не превышающим единиц процентов от энергии диссоциации исходных молекул, инициирует воспламенение. В сравнимых условиях ионизирующее излучение более эффективно для инициирования воспламенения, чем лазерное. При температуре 400К при воздействии лазерного излучения ($\lambda=762$ нм) необходим энерговыделением более 0.08 эВ/молек. для инициирования воспламенения. При непрерывном или импульсном радиолитическом воспламенении происходит при энерговыделении 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 при воздействии непрерывного электронного пучка. При начальном давлении смеси $2\text{H}_2+\text{O}_2$ 100 Тор 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.

Исследования процесса окисления водорода при возбуждении смеси $2\text{H}_2+\text{O}_2$ импульсным электронным пучком показали, что в этих условиях процесс горения водорода носит колебательный характер. Колебания давления в реакторе при окислении водорода наблюдались при разных исходных давлениях смеси кислорода и водорода (см. рис. 9).

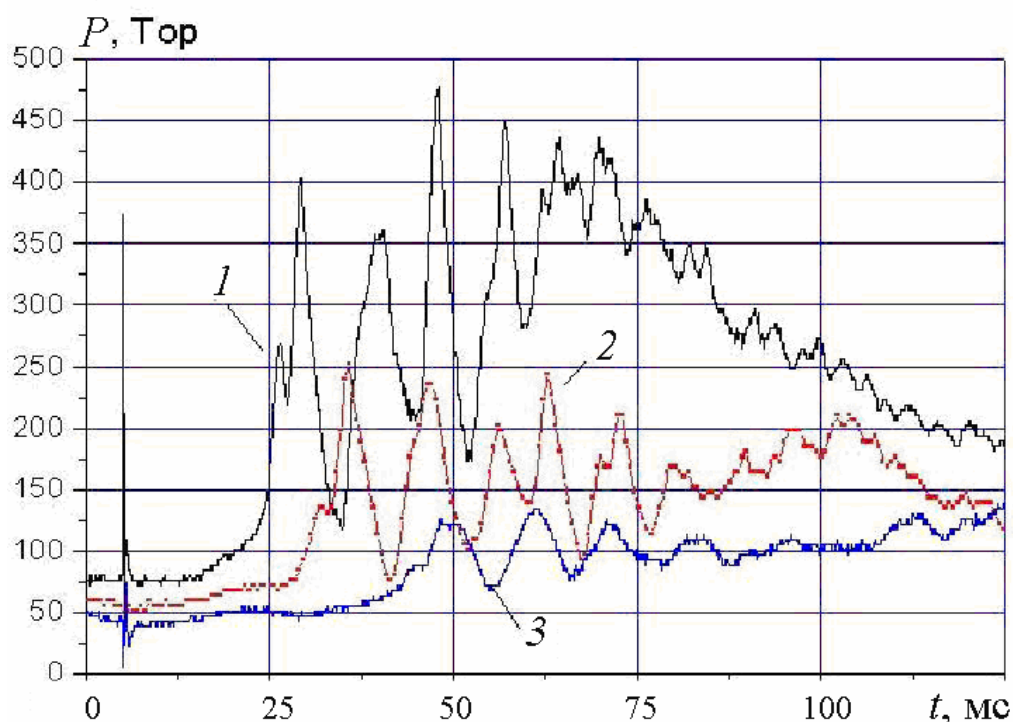


Рис. 9. Изменение давления в реакторе после инъекции электронного пучка при разных исходных давлениях смеси $2\text{H}_2+\text{O}_2$: 1–78 Тор, 2 – 63 Тор, 3 –43 Тор.

Анализ возможных механизмов автоколебаний процесса окисления водорода в смеси $2\text{H}_2+\text{O}_2$ при возбуждении импульсным электронным пучком показал, что колебания давления, вероятно, обусловлены неизотермическим характером протекающего цепного процесса и обрывом цепи с ростом температуры. Обнаруженный эффект позволяет при использовании цепной реакции окисления водорода в технологическом процессе значительно снизить требования к механической прочности реактора.

С целью определения эффективности окисления водорода при воздействии электронного пучка были проведены исследования выгорания

смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. После воспламенения концентрация водорода составила 0.45% от исходной, что указывает на радикальное развитие процесса окисления.

Процесс окисления водорода в плазме импульсного электронного пучка сопровождался неравновесной конденсацией паров воды, Давление в реакторе после окончания процесса снижалось более чем в 6 раз, что аналогично процессам генерации аэрозоля из ненасыщенных паров органических соединений в плазме коронно-стримерного разряда.

Исследование цепного процесса окисления метана при внешнем воздействии. Известно, что окисление углеводородов представляет собой цепной вырожденно-разветвленный процесс [6]. 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. В диссертации представлены результаты экспериментального исследования парциального окисления метана при воздействии импульсного электронного пучка. При воздействии на смесь метана, кислорода и водорода (суммарное давление 350-500 Тор) реализован неравновесный режим парциального окисления метана. Процесс неполного окисления метана эффективно протекал при высокой концентрации кислорода (выше 30%) в исходной смеси. На рис. 10 приведены зависимости от исходного парциального давления метана площади пиков основных продуктов его разложения.

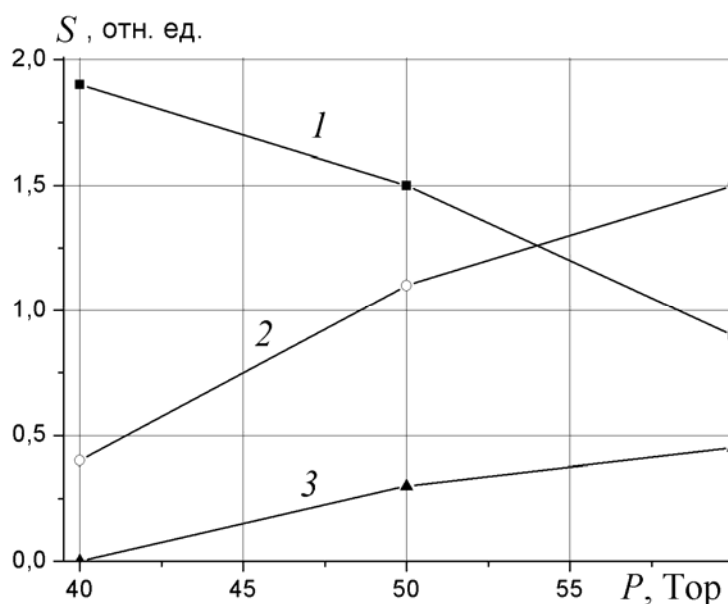


Рис. 10. Зависимость от исходного давления метана площади пиков CO_2 (1), CO (2) и H_2 (3) масс-спектра смеси газов после воздействия импульсного электронного пучка. Значения площади пика водорода увеличены в 10 раз.

6. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 496 с.

При увеличении исходного парциального давления метана в смеси газов $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2$ 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.

Разложение фторидных соединений. Фторидные соединения широко используются в производстве редкоземельных металлов, изотопного обогащения. Наиболее энергоемкая стадия - восстановление металла из его фторидного соединения. В диссертации приведены результаты экспериментов по разложению SF_6 и WF_6 в смеси с азотом (или водородом), представлены данные по изменению состава смеси газов в реакторе, энергозатраты электронного пучка на диссоциацию фторидного соединения. Проведено термодинамическое моделирование низкотемпературной плазмы N_2 (или H_2) и SF_6 (или WF_6) газовых сред при инжекции электронного пучка.

Конверсия гексафторида серы. Выполненные исследования показали, что в плазме импульсного электронного пучка эффективно происходит разложение гексафторида серы. Для смеси $\text{SF}_6 + \text{N}_2 + \text{Ar}$ энергозатраты электронного пучка на диссоциацию одной молекулы SF_6 составили 5 эВ, что меньше стандартной энтальпии образования SF_6 , равной 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 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.

Исследования разложения гексафторида серы в смеси с водородом под действием импульсного электронного пучка показали, что разложение 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. 11 показано изменение площади пиков с увеличением поглощенной дозы.

В диссертации приведены результаты моделирования низкотемпературной плазмы H_2 и SF_6 с использованием автоматизированной системы термодинамических расчетов «TERRA». Расчеты выполнялись для интервала температур 300-10000К и интервала давлений исходной смеси 0.01-0.1 МПа. Конечным результатом расчетов были значения равновесных молярных концентраций химических соединений, образование которых в данных условиях термодинамически возможно. На их основе построены графики зависимостей молярных концентраций образующихся химических соединений исследуемой системы от температуры и давления.

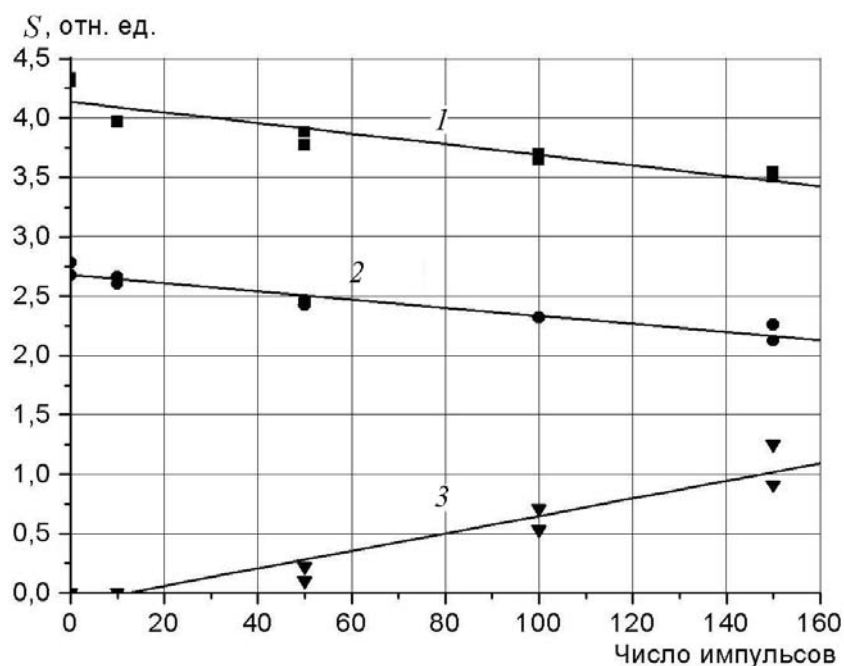


Рис. 11. Зависимость площади пиков от числа импульсов электронного пучка: 1) гексафторид серы SF_5^+ , 2) H_2^+ , 3) димер серы $2S^+$. Значения площади пика водорода увеличены в 20 раз, димера серы – в 50 раз.

Конверсия гексафторида вольфрама. При инъекции электронного пучка в плазмохимический реактор, наполненный смесью WF_6+N_2 , зафиксировано образование пленки на стенках реактора. После напуска воздуха она приобретала темно - синий цвет. 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 $W_{20}O_{58}$. Известно, что соединение $WO_{2,96}F_{0,04}$ имеет темно-синий цвет. Затраты энергии электронного пучка на разложение одной молекулы WF_6 не превышали в наших условиях 0.24 эВ. Причиной anomalно низких энергозатрат (существенно меньших энтальпии образования гексафторида вольфрама – 17.8 эВ) на восстановление вольфрама является протекание цепных реакций.

Конверсия тетрахлорида кремния. В диссертации изложены результаты исследования процессов разложения газо-фазного $SiCl_4$ в смеси с водородом при воздействии импульсного электронного пучка. С увеличением числа импульсов зарегистрирована убыль $SiCl_4$ и наработка хлористого водорода. В объеме реактора образовывался порошок темного цвета, который после напуска воздуха в реактор приобретал белый цвет. При этом энергозатраты электронного пучка на диссоциацию молекулы $SiCl_4$ составили 1.9 эВ (оценка сверху, не учитывающая потерь энергии электронного пучка на возбуждение аргона и водорода). Это меньше энергии диссоциации тетрахлорида кремния, равной 6.6 эВ. Процесс разложения тетрахлорида кремния при воздействии импульсного электронного пучка имел ряд особенностей. Нагрев продуктов плазмохимического процесса (контролируемый по изменению давления в замкнутом реакторе) происходил до температуры, значительно превышающий нагрев только электронным пучком.

В четвертой главе представлены результаты исследования синтеза оксида азота в плазме, формируемой сильнооточным импульсным электронным пучком. В эксперименте использовалась смесь газов $H_2+O_2+N_2$ атмосферного давления. При воздействии электронного пучка на смесь в реакторе инициировалась цепная реакция окисления водорода, энергия которой расходовалась на синтез оксидов азота. Под действием импульсного электронного пучка реализуется режим парциального окисления азота. Конечные продукты реакции - оксиды азота NO и N_2O . Диоксид азота NO_2 в продуктах реакции не зафиксирован. Энергозатраты на окисление азота составляют 0.11 эВ/молек., что значительно ниже значений, достигнутых другими методами синтеза оксида азота.

Выводы по 4 главе.

1. Импульсный электронный пучок является более эффективным источником внешнего воздействия на цепной газофазный процесс окисления водорода, чем лазерное излучение, непрерывное ионизирующее излучение и др. Импульсное воздействие электронным пучком приводит к значительному снижению температурного предела воспламенения смеси кислорода с водородом и сокращению периода индукции. Но теоретические значения поглощенной дозы импульсного электронного пучка (литературные данные), требуемые для смещения пределов воспламенения, значительно превосходят экспериментально измеренные значения.

2. Процесс окисления водорода при воздействии импульсного электронного пучка носит колебательный характер. Анализ возможных механизмов автоколебаний процесса окисления водорода в стехиометрической газовой смеси с кислородом показал, что колебания давления обусловлены неизотермическим характером протекающего цепного процесса и нарушением развития цепи с ростом температуры.

3. Степень выгорания стехиометрической кислородоводородной смеси в замкнутом реакторе при инициировании воспламенения импульсным электронным пучком превышает 99.5%, что указывает на радикальное развитие цепного процесса, а не тепловое.

4. При окислении водорода в стехиометрической смеси с кислородом в условиях инициирования воспламенения импульсным электронным пучком происходит неравновесная конденсация молекул воды, характерная для процессов конденсации в присутствии заряженных частиц.

5. Выполненные экспериментальные исследования разложения гексафторида вольфрама и гексафторида серы под действием импульсного электронного пучка показали, что реализуется цепной механизм разложения фторидов. Энергозатраты электронного пучка на процесс восстановления значительно ниже энергии диссоциации WF_6 и SF_6 . Неравновесный характер процесса восстановления обеспечивает стабилизацию димера серы после окончания процесса разложения, что не наблюдается при термодинамическом равновесии.

В пятой главе диссертации рассмотрены основные закономерности процесса синтеза нанодисперсных оксидов SiO_2 , TiO_2 и $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$ (кинетика процесса, баланс энергии и др.) и их основные характеристики

(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 свойства порошков. Показано, что процесс синтеза носит объемный характер. Выполнен расчет затрат энергии электрофизической установки на синтез нанопорошка.

Использование цепных плазмохимических процессов для синтеза нанодисперсных оксидов является новым методом получения порошков с размером частиц менее 100 нм. Отличительной особенностью нового метода являются низкие энергозатраты электрофизической установки и существенное снижение температуры синтеза частиц с кристаллической структурой. На разработанный метод синтеза нанодисперсных оксидов получен патент РФ.

Синтез нанодисперсного диоксида кремния в низкотемпературной плазме. В качестве прекурсора был выбран тетрахлорид кремния, который широко используется в различных крупнотоннажных производствах, например при производстве полупроводникового кремния. На рис. 12 представлена ПЭМ-фотография и гистограмма распределения частиц SiO₂ по их геометрическому размеру (исходная смесь O₂+H₂+SiCl₄). Средний размер синтезируемого порошка составлял 90 нм. Полное разложение тетрахлорида кремния происходило за один импульс электронного пучка.

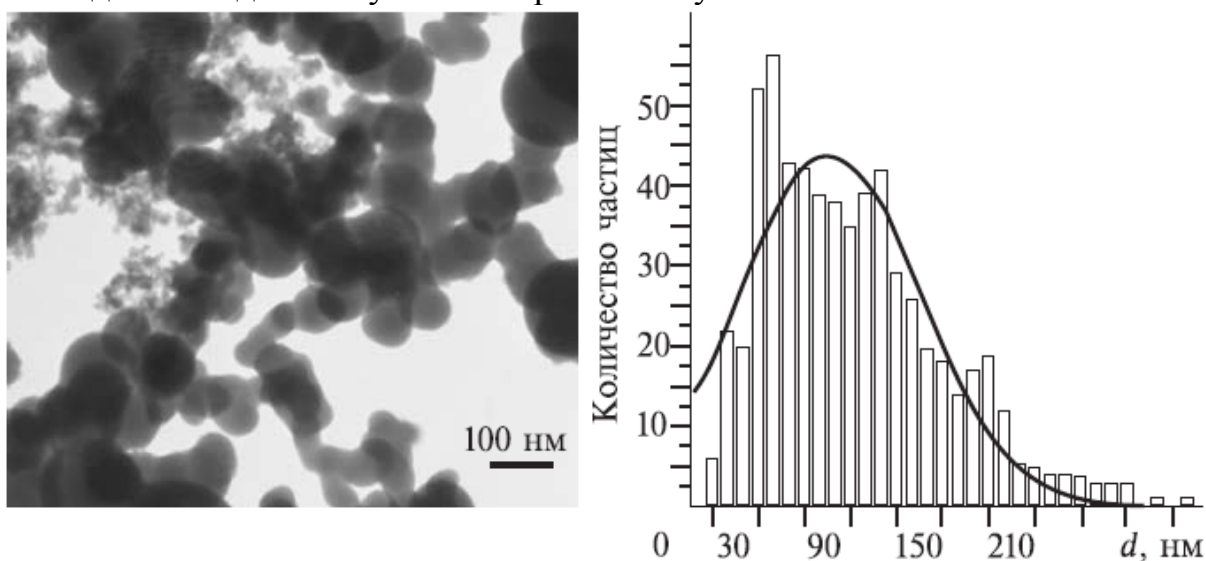


Рис. 12. Фотография порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по размеру, исходная смесь (ммоль): $11.5\text{O}_2 + 23\text{H}_2 + 13\text{SiCl}_4$.

При воздействии импульсного электронного пучка на смесь SiCl₄, O₂ и H₂ происходит разложение SiCl₄ электронным ударом в реакции $\text{SiCl}_4 + e \rightarrow \text{Si} + 2\text{Cl}_2 + e$. Тетрахлорид кремния как галогенид обладает большим сродством к электрону, поэтому его разложение возможно также и при диссоциативном прилипании низкоэнергетичных электронов в реакции $\text{SiCl}_4 + e \rightarrow (\text{SiCl}_4)^- \rightarrow \text{Si} + 2\text{Cl}_2 + e$. Кроме того, происходит иницирование реакции окисления водорода и образуются радикалы OH, при взаимодействии которых с SiCl₄ происходит синтез диоксида кремния в реакции $\text{SiCl}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{HCl}$.

Энергозатраты электронного пучка на синтез диоксида кремния из SiCl_4 составили 5 кДж/моль, что значительно ниже энтальпии образования SiCl_4 , равной 638 кДж/моль. Процесс разложения SiCl_4 в смеси с водородом и кислородом при инъекции электронного пучка носил взрывной характер, что вместе с наличием нижнего предела (по давлению) воспламенения смеси и низкими энергозатратами указывает на цепной разветвленный характер процесса синтеза диоксида кремния при разложении SiCl_4 .

Синтез нанодисперсных частиц при воздействии импульсного электронного пучка проходит в наших условиях путем конденсации молекул диоксида кремния. Поэтому наличие инертного буферного газа, который препятствует процессу конденсации, должно снижать размер синтезируемых частиц. В качестве буферного газа использовался азот. Использование азота в процессе синтеза наночастиц проводилось также с целью определения возможности использования воздуха вместо чистого кислорода. Экспериментально получено, что средний размер частиц уменьшился до 43 нм. Уменьшение содержания тетраоксида кремния с 25 ммоль до 13 ммоль в исходной смеси, содержащей (ммоль) $11.5\text{O}_2 + 23\text{H}_2 + 47\text{N}_2$, привело к дальнейшему уменьшению размера частиц до 27 нм.

Химический состав наноразмерного порошка, определенный рентгенофлуоресцентным методом: Si - 99.50, Fe - 0.22, Cu - 0.058, Zn - 0.04 мас.%. Данный метод позволяет регистрировать элементы с порядковым номером более 10 (Na и выше), поэтому нет данных по содержанию кислорода. Анализ микродифракции электронного пучка показал, что в наших условиях формируется аморфный диоксид кремния. Наличие аморфной структуры синтезированного диоксида кремния подтверждает и рентгенофазовый анализ.

Разработанный цепной плазмохимический процесс синтеза наноразмерного диоксида кремния позволяет существенно снизить затраты энергии по сравнению с другими методами. Удельный расход электроэнергии только на осуществление высокотемпературной (1200°C) конверсии тетраоксида кремния в трихлорсилан достигает 60 кВт·час/кг ($1 \cdot 10^4$ кДж/моль) и более. При испарении мишени излучением CO_2 -лазера с последующей конденсацией паров в потоке рабочего газа затраты энергии излучения составили 25 кВт·ч/кг при производительности 130 г/ч.

Синтез нанодисперсного диоксида титана. 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. 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. В диссертации выполнен сравнительный анализ различных способов синтеза диоксида титана. Обзор показал, что газофазные методы получения кристаллического нанодисперсного порошка диоксида титана являются наиболее высокопроизводительными, но их

существенным недостатком является высокая температура, что приводит к значительным энергозатратам. Для газофазного синтеза нанодисперсных частиц TiO_2 с кристаллической структурой наиболее важным параметром является температура газа в области конденсации. Кристаллическая структура частиц в равновесных условиях формируется только при температуре выше 900К (анатаз) и 1100К (рутил). Если в области конденсации температура ниже, то образуются аморфные частицы и в дальнейшем требуется отжиг.

При воздействии импульсного электронного пучка на смесь $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2$ синтезирован нанодисперсный диоксид титана. На рис. 13 представлена фотография порошка и распределение частиц по размеру на основании выборки более 1000 измерений. Размер частиц составлял от 90 до 200 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 частицы не имели внутренних полостей.

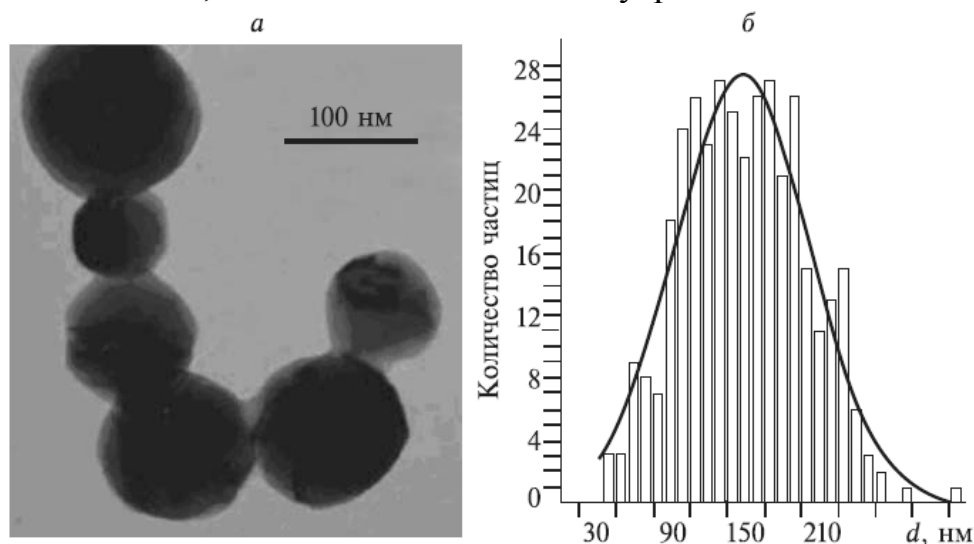


Рис. 13. Фотография, полученная на ПЭМ (а), и гистограмма (б) распределения по размеру частиц нанодисперсного диоксида титана. Исходная смесь (в ммоль): $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{TiCl}_4$ (50:25:10), среднечисловой размер частиц 148 нм.

Использование замкнутого плазмохимического реактора и импульсный характер процесса синтеза позволяют провести расчет температуры по изменению давления в реакторе. На рис. 14 показана зависимость температуры в реакторе от времени. Температура газофазной смеси в процессе синтеза не превышает 900К, а продолжительность процесса менее 0.1 с. Процесс разложения 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 характер процесса синтеза TiO_2 .

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.).

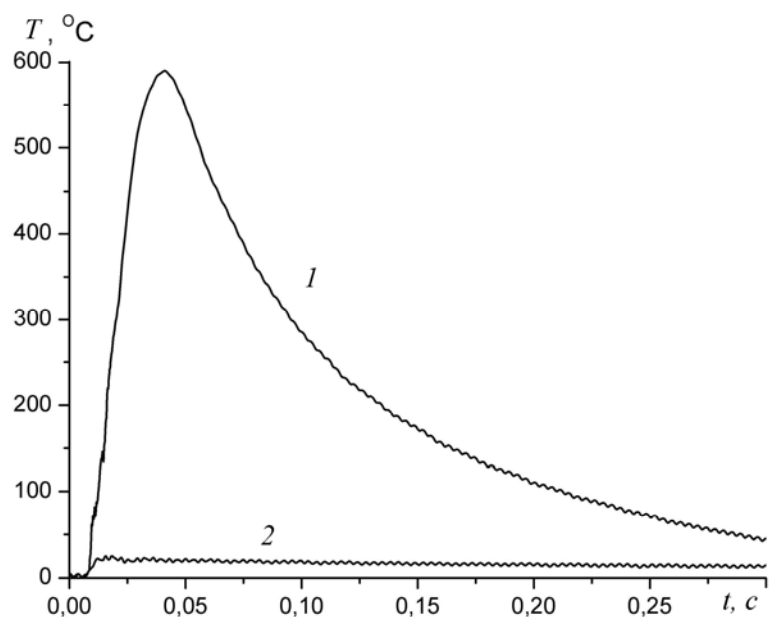


Рис. 14. Изменение температуры в плазмохимическом реакторе в течение процесса синтеза нанодисперсных оксидов (кривая 1). Кривая 2 – изменение температуры только за счет нагрева смеси газов электронным пучком (без воспламенения).

На рис. 15 приведены рентгенограммы нанодисперсного порошка TiO_2 .

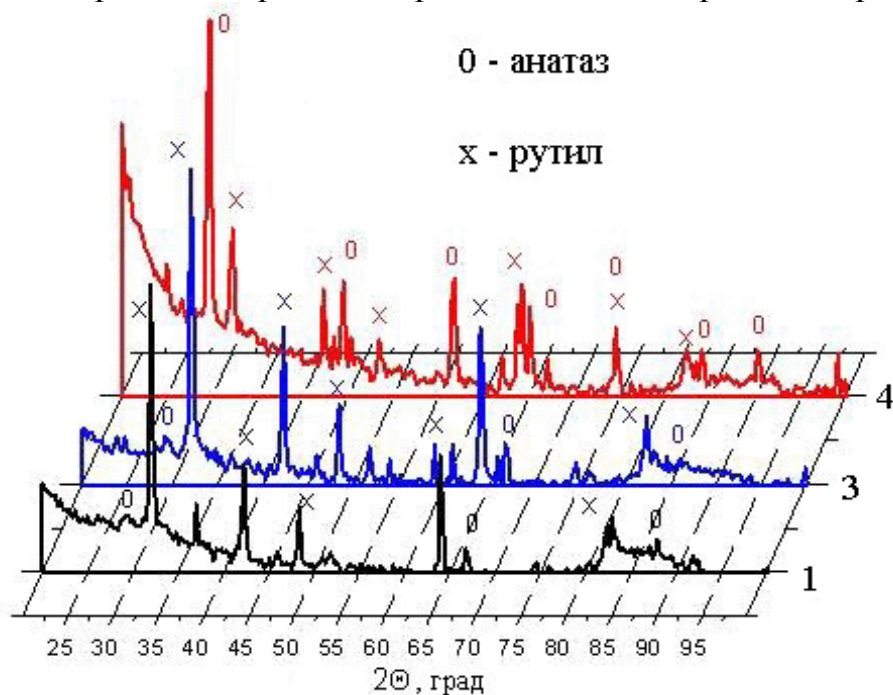


Рис. 15. Рентгенограмма порошка диоксида титана (1, 3 и 4 соответствуют разной концентрации TiCl_4 в смеси).

Высокая степень совпадения пиков с данными эталонных спектров кристаллического диоксида титана указывает на низкое содержание аморфной фазы и дефектов кристаллической структуры в синтезированных образцах TiO_2 . Несмотря на то, что температура газовой смеси в процессе синтеза не достигла 1100К, в отличие от других методов получения TiO_2 , в наших условиях

формировались кристаллические частицы 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.

Форма частиц синтезированного диоксида титана также зависела от условий синтеза. При низкой концентрации $TiCl_4$ в исходной смеси частицы TiO_2 имели шестигранное ядро с характерной столбчатой оболочкой (рис. 16а). При увеличении концентрации характерная форма частиц TiO_2 – круглая, их поверхность покрыта более мелкими круглыми частицами (рис. 16б). Дальнейшее увеличение содержания $TiCl_4$ в исходной смеси ведет к образованию частиц с шестигранной и кубической огранкой и чистой поверхностью (рис. 16с).

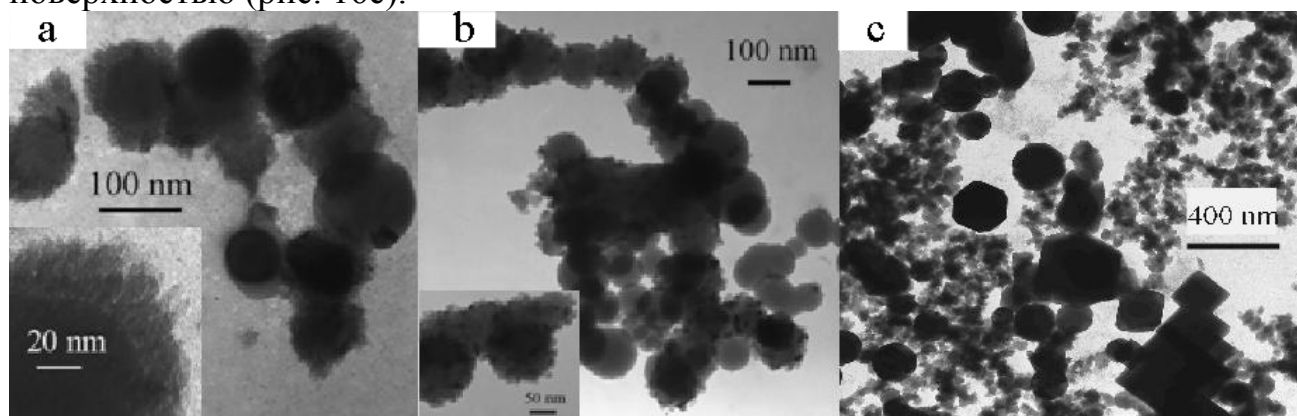


Рис. 16. Фотография частиц синтезированного диоксида титана при разной концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси, ммоль: а) 5, б) 10, с) 15. Размер фотографий 250·250 нм (а), 1000·1000 нм (б) и 2000·2000 нм (с).

В диссертации приведены результаты исследования структуры частиц с помощью ИК-спектрометрии. На рис. 17 показан спектр отражения диоксида титана (кривая 1) в области колебательного возбуждения связей $Ti-O-Ti$.

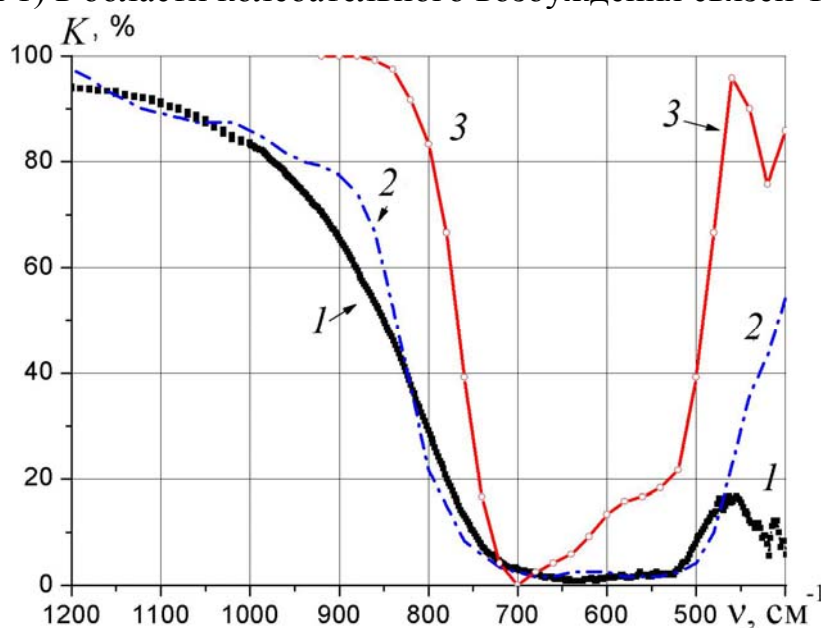


Рис. 17. ИК-спектр отражения синтезированного нанодисперсного диоксида титана (1) и эталонные спектры TiO_2 с структурой анатаз (2) и рутил (3).

Для сравнения на рисунке приведены также эталонные спектры. Для нанодисперсного диоксида титана наблюдается наложение пиков, соответствующих колебаниям связи Ti-O-Ti в группе TiO_4 (650 см^{-1}) и TiO_6 (500 см^{-1}). Из рис. 17 видно, что спектр отражения TiO_2 хорошо описывается комбинацией ИК-спектров эталонных образцов кристаллического TiO_2 .

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 усиливаться 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.

В диссертации приведен обзор работ, посвященных синтезу $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$ и результаты выполненных экспериментов по возбуждению импульсным электронным пучком газовой смеси кислорода, водорода, тетрахлорида титана и тетрахлорсилана. После инъекции электронного пучка в смесь в ммоль: $H_2+O_2+SiCl_4+TiCl_4$ (50:25:17:10) в реакционной камере образовывался нанодисперсный порошок. На рис. 18 приведена ПЭМ-фотография порошка, и гистограмма распределения частиц по размеру.

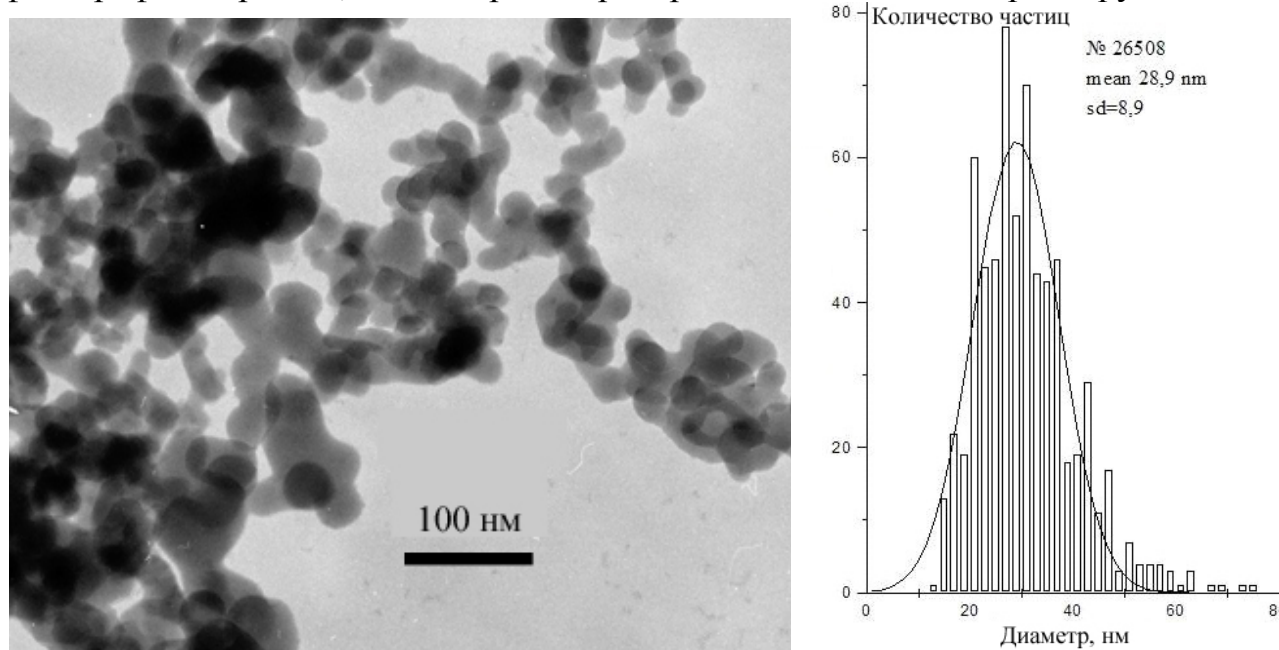


Рис. 18. Фотография и гистограмма распределения размеров порошка $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$. Среднечисловой размер 29 нм.

Следует отметить снижение размера частиц композиционного порошка по сравнению с чистым диоксидом титана. Это может быть связано с изменением условий коагуляции образующихся частиц при введении нового материала.

Химический состав синтезированного композиционного порошка (определен на рентгено-флуоресцентном спектрометре «Oxford ED2000»): Si -

55.90, Ti - 43.58, Fe 0.225, Cr- 0.100, Mn 0.049 мас.%. С учетом содержания кислорода в порошке концентрация примесей не превышает 0.4 %. Разработанный метод плазмохимического синтеза обеспечивает сохранение химического состава для частиц разного размера (см. таблицу 4).

Таблица 4. 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 (0.1-1 мкм), %	Малые частицы (≤ 100 нм), %
O	43.0	41.4	44.7
Si	37.5	39.1	43.0
Ti	19.4	19.5	12.2

Рентгенофазовый анализ синтезированного композиционного наноразмерного порошка показал, что как и чистый диоксид титана, $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ имеет кристаллическую структуру. Она хорошо описывается композицией двух типов решеток, характерных для чистого диоксида титана (рутил и анатаз). На рис. 19 для сравнения приведены рентгенограммы диоксида кремния, диоксида титана и $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

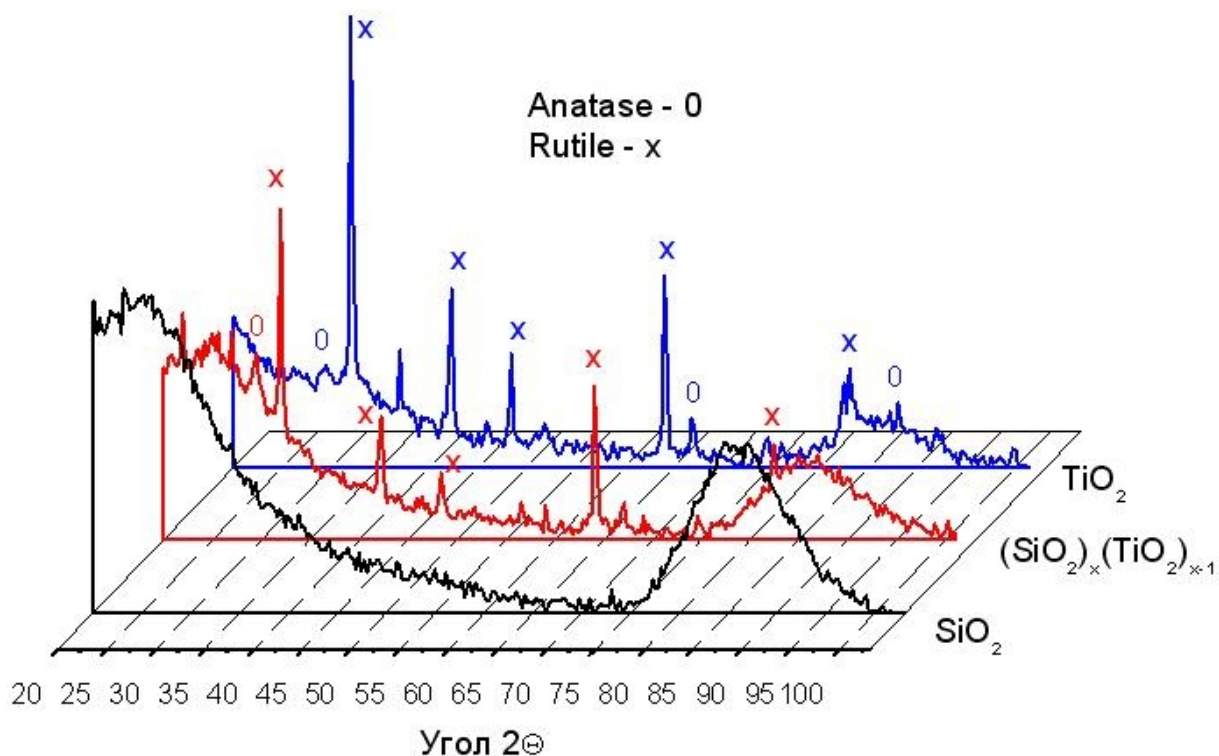


Рис. 19. Рентгенограммы образцов из TiO_2 , SiO_2 и $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

Для определения распределения компонент композиционных частиц был проведен анализ синтезированного порошка на электронном микроскопе высокого разрешения. Кроме ПЭМ-изображений анализировались темнопольные изображения частиц. Все исследованные частицы композиционного оксида давали рефлексы на микродифрактограмме. Малые

частицы в темнопольном изображении светились полностью, в крупных частицах наблюдались локальные области когерентного рассеяния, соответствующие кристаллическому TiO_2 . Выполненные исследования показали, что в наших условиях образуются не отдельные частицы чистого SiO_2 и TiO_2 , а их смесь в одной частице.

На рис. 20 для сравнения показаны ИК-спектры отражения композиционного порошка и чистых оксидов кремния и титана.

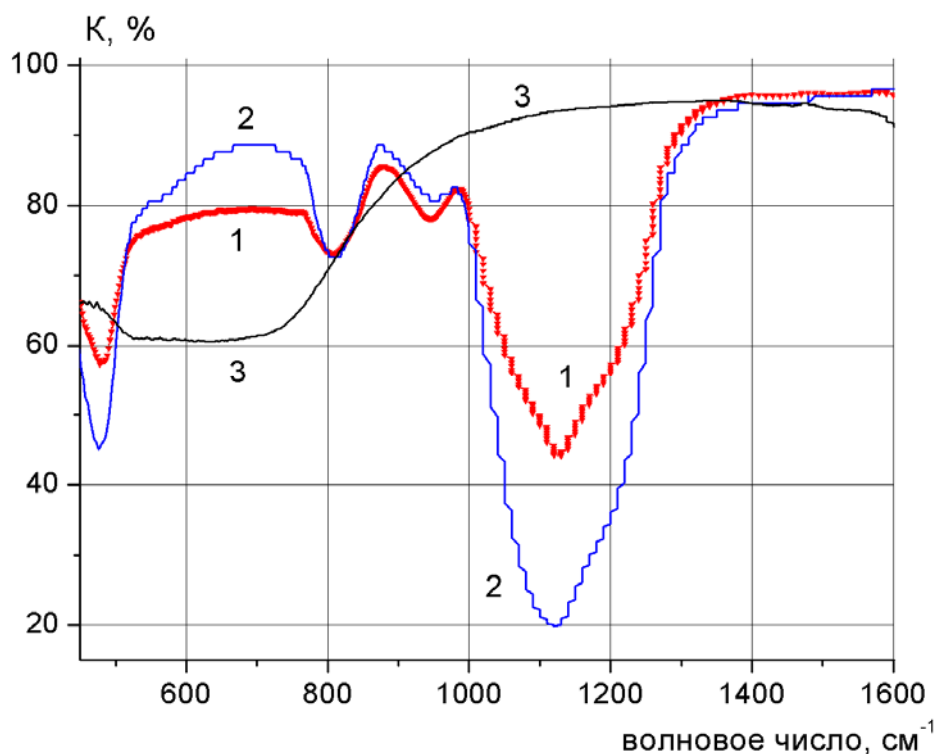


Рис. 20. ИК-спектры образцов из $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ (1), SiO_2 (2) и TiO_2 (3).

Из газофазной смеси кислорода, водорода и смеси $\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4$ при общем давлении 400 – 700 Тор синтезирован порошок Si-C-O_x . Процесс синтеза инициировался импульсным электронным пучком и носил цепной характер. Размер частиц порошка Si-C-O_x также меньше, чем чистого нанодисперсного диоксида кремния (средний размер 46 нм). Рентгенофазовый анализ синтезированного порошка показал, что он рентгеноаморфный.

Выводы по 5 главе.

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 разработанного метода является значительное снижение температуры синтеза частиц с кристаллической структурой (рутил и анатаз), что обусловлено неравновесным характером протекающих процессов.

Разработанный метод синтеза нанодисперсного диоксида титана и композиционного 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.

Заключение.

В результате проведенных исследований:

1. Показано, что импульсный электронный пучок является более эффективным источником внешнего воздействия на цепной газофазный процесс окисления водорода, чем лазерное излучение, непрерывное ионизирующее излучение и др.

2. Впервые установлено, что при воздействии импульсного электронного пучка:

- процесс окисления водорода носит колебательный характер;
- степень выгорания смеси в замкнутом реакторе превышает 99.5%, что указывает на радикальное развитие цепного процесса, а не тепловое;
- при окислении водорода в стехиометрической смеси с кислородом происходит неравновесная конденсация молекул воды, характерная для процессов конденсации в присутствии заряженных частиц.

3. Разработан новый метод синтеза нанодисперсных оксидов металлов, в том числе композиционных, при воздействии импульсного электронного пучка на газофазную смесь кислорода, водорода и галогенида металла (или смеси галогенидов), отличающийся низкими энергозатратами и низкой температурой синтеза частиц с кристаллической структурой. Синтез оксидов реализуется в цепном плазмохимическом процессе.

4. Разработан акустический метод измерения степени конверсии газофазных соединений, предназначенный для селективного контроля фазового перехода. В реакции пиролиза разработанный метод позволяет с точностью до 0.1% определять степень разложения метана на водород и углерод. Измерение частоты акустических волн проводится с помощью пьезодатчика, время измерения и обработки сигнала не превышает 0.2 с.

5. Разработана конструкция и изготовлен импульсный высокопоточный ускоритель, исследован и оптимизирован режим его работы, обеспечено формирование электронного пучка с требуемыми параметрами (плотность тока 0.2-0.4 кА/см², импульсная мощность 2-3 ГВт, площадь сечения пучка более 15 см²).

Выполненные исследования обосновали перспективность применения импульсных электронных ускорителей для проведения газофазных процессов в неравновесных условиях. Условия, реализуемые при воздействии импульсного электронного пучка на газ, благоприятны для организации цепных химических процессов. В отличие от других способов плазмообразования, высокопоточный импульсный электронный пучок позволяет значительно снизить энергозатраты на проведение химического процесса, что является важным в условиях ограниченного энергопотребления. В неравновесных условиях, создаваемых импульсным электронным пучком, не проявляется ингибирующее действие большой концентрации кислорода на парциальное окисление метана. При воздействии импульсного электронного пучка, в отличие от других методов,

синтезирован при низкой температуре нанодисперсный диоксид титана с кристаллической структурой. Значительное снижение температурного порога формирования кристаллической структуры частиц получено также и для композиционных нанодисперсных оксидов $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Это подтверждает уникальные свойства плазмы импульсного электронного пучка и его перспективность для разработки новых химических процессов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низко-температурной плазме.- Новосибирск: Наука, 2006.-226 с.
2. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пушкарев М.А. и др. Контроль изменения химического состава газов в плазмохимическом реакторе по частоте звуковых волн при конденсации продуктов реакции // Изв. вузов. Физика. – 2001. – №5. – С. 33-35.
3. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Жуков Л.Л., Суслов А.И. Измерение диссипации энергии электронного пучка в плотном газе малоинерционным дифференциальным датчиком давления // Изв. вузов. Физика. – 2001. – №7. – С. 93-97.
4. 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.
5. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И. и др. Импульсный высокопоточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 3. – С. 130-134.
6. Remnev G.E., Furman E.G., Pushkarev A.I. et. al. High-current pulsed accelerator with matched transformer: construction and exploitation characteristics // IEEE Transactions on fundamentals and materials. – 2004. – Vol. 124, № 6. – P. 491–495.
7. Remnev G.E., Pushkarev A.I. Research of chain plasmochemical synthesis of superdispersed silicon dioxide by pulse electron beam. // IEEE Transactions on fundamentals and materials – 2004 – Vol. 124, №6. – P. 483-486.
8. Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е., Власов В.А. и др. Плазмохимические процессы, инициируемые импульсным электронным пучком в газовой смеси SF_6 и N_2 // Известия Томского политех. универ. – 2004. – Т. 307, № 6. – С. 59-62.
9. Власов В.А., Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е. и др. Экспериментальное исследование и математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком // Изв. Томского политех. универ. – 2004. – Т. 307, № 5. – С. 89–93.
10. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Фурман Э.Г. Согласование двойной формирующей линии с взрывоэмиссионным диодом // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 14. – С.63-67.
11. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И. Синтез наноразмерного диоксида кремния в цепном плазмохимическом процессе // Химия высоких энергий. – 2004, № 5. – С.391-392.

12. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Инициирование окисления водорода импульсным электронным пучком // Физика горения и взрыва. – 2005. – № 3. – С. 46-51.
13. 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.
14. Пономарев Д.В., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Исследование морфологии и фазового состава нанодисперсных оксидов TiO_2 и $x \cdot TiO_2 + y \cdot SiO_2$, полученных методом неравновесного плазмохимического синтеза // Известия Томского политех. универ. -2005. –Т. 308, №1. –С. 103 - 106.
15. Гончаров Д.В., Ежов В.В., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Исследование распределения плотности энергии сильноточного импульсного электронного пучка // Известия Томского политех. универ. – 2005. – Т. 308, №6. – С. 76 – 80.
16. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В. Неравновесный плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов титана и кремния // Горение и плазмохимия. – 2005. – Т. 3, №4. –С. 257 – 270.
17. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Ежов В.В. Неравновесная плазмохимическая конверсия метана // Горение и плазмохимия. – 2005. – Т. 3, №2. –С. 106 – 122.
18. Pushkarev A.I., Remnev G.E. Application of Pulsed Electron Beams in Plasma Chemistry // Известия вузов. Физика. – 2006.- Т. 49, № 11 (Приложение). - с. 462-466.
19. Pushkarev A.I., Remnev G.E., Ezhov V.V., Goncharov D.V. Research of Energy Equilibrium of Planar Diode with Explosive Emission Cathode //Известия вузов. Физика. – 2006.- Т. 49, № 11 (Приложение). - с. 144-147.
20. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Furman E.G., Stepanov A.V., Ezhov V.V., Goncharov D.V., Lopatin V. S., Guselnikov V.I., Makeev V.A., Lie Zeng Feng. Source of Pulsed Electron and Ion Beams Based on the Nanosecond Voltage Generator with Matching Transformer // Известия вузов. Физика. – 2006.- Т. 49, № 11 (Приложение). - С. 17-21.
21. Пономарев Д.В., Пушкарев А.И., Сосновский С.А. Исследование процессов в плазме, образующейся при воздействии импульсного электрического пучка на газофазные среды // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т. 49, № 6. - С. 116-119.
22. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. и др. Неравновесный плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов //Химия высоких энергий. – 2006. – Т. 40, № 2. - С. 134-140.
23. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В., Ежов В.В., Гончаров Д.В. Использование импульсных электронных пучков в плазмохимии // Известия Томского политех. универ. -2006. – Т. 309, № 2. - С. 103-108.
24. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Фурман Э.Г. и др. Источник импульсных электронных и ионных пучков на основе наносекундного генератора напряжения с согласующим трансформатором // Известия Томского политех. универ. -2006. – Т. 309, № 2. - С. 88-93.

25. Пушкарев А.И., Сазонов Р.В. Исследование баланса заряда в диодном узле импульсного электронного ускорителя // Известия Томского политех. универ. -2007. – Т. 310, № 1. - С. 70-73.
26. Патент РФ № 2264888. Способ получения нанодисперсных порошков оксидов / Д.В. Пономарев, А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев. Заявлено 24.12.2003, Оpubл. 27.11.2005. Бюл. № 33.
27. Патент РФ № 2222625. Способ переработки гексафторида урана на металлический уран / Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И. и др. Заявлено 12.03.2002.
28. Патент РФ № 2228239. Способ прямого восстановления галогенидов / Г.Е. Ремнев, А.И. Пушкарев, М.А. Пушкарев, В.А. Красильников, Т.И. Гузеева. Заявлено 04.02.2002, Оpubл. 10.05.2004, Бюл. № 13.
29. Патент на ПМ 41951 РФ. МПК⁷ H05H 5/08. Импульсный электронный ускоритель / Д.В. Гончаров, Г.Е. Ремнев, А.И. Пушкарев, Э.Г. Фурман. Заявлено 15.06.2004, Оpubл. 10.11.2004, Бюл. № 31.
30. Патент РФ № 2215799 РФ, МПК⁷ C22B 5/00. Способ контроля изменения фазового состава газовой смеси в замкнутом реакторе / Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пушкарев М.А. Заявлено 04.03.2002. Оpubл. 10.11.2003, Бюл. № 31.
31. Положительное решение о выдаче патента на изобретение. Способ определения энергии, поглощенной газом в замкнутом реакторе / Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пушкарев М.А. Приоритет от 17.10.2002. Заявка №2002127866.
32. Патент РФ № 2180393. Гелеобразующий полимерный материал для выравнивания профиля приемистости и водоизоляции скважин и способ и установка для его получения / Ремнев Г.Е. Кондратьев Н.А. и др. Оpubл. 10. 03. 2002 г.
33. Kondratev N.A., Pushkarev A.I., Remnev G.E., Pushkarev M.A. Investigation of interaction pulse power electron beams with vapor hecsofluoride tungsten// Proceedings of 3 international symposium on pulsed power and plasma applications – Mianyang China, 2002.-p.323-325.
34. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Pushkarev M.A., Reznitchenko M.E. High – current pulsed electron beam application for silicon reduction// Proceedings of 3 international symposium on pulsed power and plasma applications – Mianyang China, 2002.-p.152-154.
35. Remnev G., Furman E., Pushkarev A., Karpusov S., Kondratiev N. and Goncharov D. High – current pulsed accelerator with matching transformer// Proceeding of 4th International symposium on pulsed power and plasma applications – Nagaoka, Japan, 2003, p. 172-175.
36. Remnev G. and Pushkarev A. Chain plasmochemical synthesis of superdispersed silicon dioxide // Proceeding of 4th International symposium on pulsed power and plasma applications – Nagaoka, Japan, 2003, p. 180-184.
37. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И. Инициирование воспламенения смеси $2\text{H}_2+\text{O}_2$ импульсным электронным пучком // Материалы 11 Межд. научной школы-семинара «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах» - Николаев, 2003. – с.75-77.
38. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И. и др. Использование импульсных источников электронных пучков для очистки воды и промышленных стоков // Материалы 2

Межд. НПК «Энергосберегающие и природоохранные технологии» - Улан-Удэ, 2003.-с.342-348.

39. Гайсин М.Ф., Чернинов Ц.Ц., Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И. и др. Исследование радиационного крекинга нефти импульсным электронным пучком. // Материалы 5 Международной конференции «Химия нефти и газа» - Томск, 2003. – с.493-495.

40. Пушкарев АИ. Цепной плазмохимический синтез ультрадисперсного диоксида кремния // Труды 12 Международной конференции «Радиационная физика и химия неорганических материалов» - Томск: ТПУ, 2003.-с.428-430.

41. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ponomarev D.V. The investigation of morphology and phase composition of nanodispersed oxides TiO_2 and $Ti-Si-O_x$ obtained by non-equilibrium plasmochemical synthesis method with the application of pulsed electron beam // Proc. 5th Intern. Symp. on Pulsed Power and Plasma Applications, Korea. – 2004. – P. 276-280.

42. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V. Investigation of Planar Explosive Emission Diode Parameters during the Pulsed Electron Beam Generation // 5th International Symposium on Pulsed Power and Plasma Applications, 2004, Korea, p. 161-167.

43. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ponomarev D.V. Synthesis of composition nano-dispersed oxides in nonequilibrium plasmochemical process initiated by pulsed electron beam // Proc. of the 2th European Pulsed Power Symp., Hamburg, Germany. – 2004 – P. 28-31.

44. Pushkarev A.I., Remnev G.E., Goncharov D.V., Furman E.G. Investigation of High-current Pulsed Electron Accelerator Parameters with Matching Transformer // 13th International Symposium on High Current Electronics: Proceeding. Tomsk: 2004. p. 64-67.

45. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Kondratiev N.A., Medvedev U.V. Electrophysical Methods of Hydrocarbon Gases Conversion // 13th International Symposium on High Current Electronics: Proceeding. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2004. p. 399-404.

46. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V. Partial Methane and Nitrogen Oxidation Initiated by Pulsed Electron Beam // 13th Intern. Symp. on High Current Electronics: Proceeding. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2004. p. 447-450.

47. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ponomarev D.V. Investigation of Mode Influence of Plasmochemical Synthesis on the Size and Dispersibility of Silicon Dioxide Powder // 13th International Symposium on High Current Electronics: Proceeding. Tomsk, 2004. p. 399-404.

48. Remnev G.E., Pushkarev A.I. Production of nanosized particles of metal oxide in plasma reactor using pulse electron beam // The proceedings for the 33 ISTC Japan workshop on metal surface treatment technologies in Russia/CIS, 2004, Japan, p. 116-139.

49. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пономарев Д.В. Синтез нанодисперсных оксидов в неравновесных плазмохимических процессах, инициируемых импульсным электронным пучком // Материалы Всероссийской научной

конференции по физике низкотемпературной плазмы «ФНТП-2004» в 2 томах, Петрозаводск, 2004, т. 2, с. 103 – 107.

50. Пушкарев А.И., Сосновский С.А., Орлов А.А. Восстановление химических элементов из их галогенидных соединений в условиях плазмы, образованной импульсным электронным пучком // Труды IV международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» -Томск: Изд. ТПУ, 2004 г., с. 231-234.

51. Гончаров Д.В., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Исследование радиолиза п-гептана импульсным электронным пучком // Материалы III Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», Томск, 2004, с. 104-107.

52. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Ежов В.В. Исследование парциального окисления метана импульсным электронным пучком // Материалы III Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», Томск, 2004, с. 107-110.

53. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В. Плазмохимический синтез нанодисперсного диоксида титана. // Новые перспективные материалы и технологии их получения – 2004: Сборник научных трудов международной конференции. В 2 томах. Том 1. / Волгоградский гос. Техн. Университет. Волгоград, 2004, с.126-128.

54. Медведев Ю.В., Полыгалов Ю.И., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Ежов В.В.. Плазмохимические методы конверсии углеводородных газов // Материалы международной конференции «Фундаментальные проблемы разработки нефтегазовых месторождений, добычи и транспортировки углеводородного сырья» М.: ГЕОС, 2004, с.212-214.

55. Pushkarev A.I., Remnev G.E., Ponomarev D.V. Research of composite nanosized oxides $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$ and $Si-C-O_x$ synthesized using a non-equilibrium plasmochemical process // Proceedings of International Conference on physics of shock waves, combustion, detonation and non-equilibrium - Minsk, Belarus, 12-17.11.05. - Minsk, 2005. - с. 175-177.

56. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В. Неравновесный плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов // IV Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии: Сборник трудов. Иваново, 2005. - Т. 1.- С.52-59.

57. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В. ИК-спектрометрия наноразмерных порошков оксидов, полученных плазмохимическим методом // Матер. III Межд. симпозиума Горение и плазмохимия. – Алматы. – 2005. –С. 153-156.

58. 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.

59. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В. Неравновесный плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов //Физикохимия ультрадисперсных (нано)-систем: Материалы 7 Всероссийской конференции - Москва : МИФИ, 2005. - с. 97-98.

60. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В. Анализ неравновесных процессов плазмохимической конверсии метана // Фундаментальные проблемы приложений физики низкотемпературной плазмы: Материалы лекций Всероссийского симпозиума молодых ученых, студентов и аспирантов Петрозаводск: ПГУ, 2005. - с. 26-51.