

А.И. ПУШКАРЕВ
Ю.Н. НОВОСЕЛОВ
Г.Е. РЕМНЕВ

ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук,
профессор *И.В. Шаманин*



НОВОСИБИРСК
“НАУКА”
2006

УДК 544.54; 544.55
ББК 24.5
П 91

Пушкарев А.И. Цепные процессы в низкотемпературной плазме / А.И. Пушкарев, Ю.Н. Новоселов, Г.Е. Ремнев. — Новосибирск: Наука, 2006. — 000 с.

ISBN 5-02-032536-8

В монографии описаны закономерности развития цепных процессов, протекающих при внешнем воздействии на реакционную смесь газов. Представлены результаты экспериментальных исследований, в которых в качестве внешнего воздействия используется электрический разряд или импульсный электронный пучок. Выполнен анализ газофазных реакций при воздействии импульсного электронного пучка: воспламенение **кислородо-водородной** смеси, разложение промышленных газов (SO_2 , CS_2 , NO , NO_2 и др.), метана, органических соединений (стирол и др.). Отмечается существенное снижение энергозатрат за счет организации цепного плазмохимического процесса. Выполнен обзор экспериментальных работ по конверсии метана в различных видах разрядов при воздействии непрерывного и импульсного электронного пучка. Рассмотрен цепной плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов с размером частиц менее 100 нм.

Книга рассчитана на специалистов в области плазмохимии, студентов и аспирантов.

Табл. 20. Ил. 182. Библиогр.: 239 назв.

Рецензенты

доктор физико-математических наук *А.В. Карелин*
доктор физико-математических наук, профессор *А.П. Коханенко*



Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований по проекту **06-03-46002**



Без объявления

ISBN 5-02-032536-8

© А.И. Пушкарев, Ю.Н. Новоселов,
Г.Е. Ремнев, 2006
© Оформление “Наука”. Сибирская
издательская фирма РАН, 2006

ПРЕДИСЛОВИЕ

Научная область, к которой относятся материалы, изложенные в книге — газохимия в неравновесных условиях. Конкретный объект исследований — цепные газофазные процессы, протекающие при внешнем воздействии на реакционную смесь газов. Представлены результаты экспериментов, в которых в качестве источника воздействия используется электрический разряд или импульсный электронный пучок. Рассмотрены основные закономерности развития цепного процесса (на примере окисления водорода и метана, пиролиза метана) в неравновесных условиях и результаты их практического применения. Такая методика изложения материала позволяет показать практическую значимость фундаментальных исследований в области неравновесных газофазных процессов.

За последние 30–40 лет в России и за рубежом опубликовано много статей и докладов конференций, посвященных применению низкотемпературной плазмы для проведения газофазных химических процессов. Наиболее полно эти материалы обобщены в монографии В.Д. Русанов, А.А. Фридман. “Физика химически активной плазмы” (М.: Наука, 1984). С момента выхода этой книги выполнены обширные исследования газофазных химических процессов, инициируемых импульсным электронным пучком. Обнаружено, что при его воздействии на газофазную среду, в отличие от других методов создания низкотемпературной плазмы, формируются условия, благоприятные для протекания цепных процессов. Результаты опубликованы в отдельных работах, что затрудняет оценку **закономерности** явлений, протекающих при воздействии импульсного электронного пучка на газовые среды.

Анализируются особенности неравновесного возбуждения молекул в основном электронном состоянии. **Показано, что** для инициирования химических реакций наиболее эффективно неравновесное возбуждение колебательных степеней свободы молекул. Протекающие в таких условиях плазмохимические процессы имеют ряд преимуществ, позволяющих при их использовании в традиционных производствах снизить энергозатраты и увеличить производитель-

ность. К ним относится организация плазмо-каталитических процессов, протекающих при возбуждении газофазных смесей импульсным источником плазмы. Условия, реализуемые при импульсном возбуждении газовых смесей, также благоприятны для организации цепных химических процессов. При достаточной длине цепи электрофизическая установка обеспечивает незначительную часть полных затрат энергии на химический процесс. Основным источником энергии в этом случае — тепловая энергия исходного реакционного газа или энергия экзотермических элементарных химических реакций цепного процесса (например, реакции окисления или полимеризации).

Проведение химического процесса при температуре ниже равновесной позволяет синтезировать соединения, неустойчивые при более высоких температурах или селективность синтеза которых при высоких температурах низка. Снижение температуры цепного химического процесса при **радиационном воздействии** аналогично каталитическому эффекту. Но цепной процесс может протекать полностью в газовой фазе, что значительно увеличивает скорость реакции по сравнению с гетерофазным каталитическим процессом. Перечисленные особенности цепных химических процессов **в условиях воздействия** плазмы показывают перспективность их применения в крупнотоннажном химическом производстве. Высокую скорость реакции, необходимую для промышленных технологий, обеспечивают разветвленные цепные процессы. Их существенный недостаток связан с взрывным протеканием процесса, что значительно повышает производственную опасность. Данный недостаток устраняется иницированием цепного процесса при внешнем воздействии вне области самовоспламенения.

Преимущества импульсного электронного пучка для иницирования цепных процессов показаны при анализе работ по воспламенению стехиометрической **кислородо-водородной** смеси лазерным и ионизирующим излучением, другими методами внешнего воздействия. В книге изложены результаты экспериментального исследования основных параметров (период индукции, пределы воспламенения, степень выгорания и др.) цепного разветвленного процесса окисления водорода при иницировании воспламенения импульсным электронным пучком. Представлены результаты экспериментального исследования кинетики процесса окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом при воздействии импульсного электронного пучка на смесь в замкнутом стальном реакторе. Изучены особенности цепных процессов пиролиза и окисления

метана при низком давлении в условиях воздействия оптическим и ионизирующим излучением. Область низких давлений газовой смеси соответствует оптимальному режиму газового разряда, близкому к объемному. Экспериментальные исследования подтвердили основной вывод теоретического анализа — импульсное воздействие электронным пучком приводит к значительному снижению температурного предела воспламенения смеси кислорода с водородом и сокращению периода индукции.

Кроме исследований при внешнем воздействии хорошо изученных (в равновесных условиях) цепных газовой смеси процессов, выполнен обзор результатов экспериментов с другими газовой смеси соединениями — разложение промышленных газов (SO_2 , CS_2 , NO , NO_2 и др.), метана, разложение органических веществ (стирол и др.) при воздействии импульсного электронного пучка. Рассмотрены работы по разложению фторидных соединений (SF_6 , WF_6) и тетрахлорида кремния в плазме импульсного электронного пучка. Анализ показал, что во многих случаях энергзатраты электронного пучка на разложение одной молекулы газа **ниже ее энергии диссоциации**. Полученные результаты авторы работ объясняют с позиции организации цепных плазмохимических процессов под воздействием электронного пучка или каталитическим действием неравновесной плазмы, формируемой импульсным электронным пучком.

Переработка природного и попутного углеводородного газа — наиболее важная задача современной химии газов. В последние годы интенсивно исследуется конверсия метана в различных видах разрядов (дуговой разряд постоянного и переменного тока, импульсный разряд атмосферного давления, стримерный и коронный разряды и др.), а также при воздействии непрерывного и импульсного электронного пучка. Сравнение полученных результатов позволяет определить влияние неравновесных условий, реализуемых в импульсных разрядах, на энергзатраты, селективность синтеза и состав продуктов. В книге рассмотрены работы, связанные с плазменным пиролизом метана, его плазмохимическим парциальным окислением, а также паровой и углекислотной конверсией метана в условиях газовой смеси. Параметром, который наиболее важен для промышленного внедрения плазмохимической конверсии метана, являются энергзатраты на его разложение. Показано, что только использование цепных процессов позволяет существенно снизить энергзатраты электрофизической установки на конверсию метана. В этом случае затраты энергии разряда на разложение метана не превышают 1 эВ/мол. Перспективное **направлением** плазмохимической конвер-

сии метана — его конверсия в смеси с водой. При этом энергозатраты скользящего разряда на разложение метана значительно ниже энергии С–Н связи, энергии разложения и энтальпии процесса паровой конверсии метана в равновесных условиях. Выход водорода значительно превышает равновесные значения, а отношение H_2/CO составляет 5–10 при селективности синтеза водорода выше 90 %.

Использование цепных плазмохимических процессов для синтеза нанодисперсных оксидов представляет собой новый метод получения порошков с размером частиц менее 100 нм. Изложены основные закономерности процесса синтеза (кинетика, баланс энергии и др.) и основные характеристики синтезированных оксидов (геометрический размер, морфология частиц, кристаллическая структура и химический состав). Проведены исследования влияния режима синтеза (парциальный состав исходной реакционной смеси газов, общее начальное давление и др.) на характеристики синтезируемых порошков. В неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, из газофазной смеси кислорода, водорода и $TiCl_4$ получен кристаллический нанодисперсный TiO_2 . Эти 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 . Отличительная особенность нового метода синтеза нанодисперсного диоксида титана — существенное снижение температуры синтеза частиц с кристаллической структурой.

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

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕРАВНОВЕСНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ

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

Термический нагрев реагентной газовой смеси является широко применяемым способом преодоления активационного барьера химической реакции. Обладая рядом преимуществ (простота реализации, универсальность и др.), он имеет очень низкий коэффициент использования энергии. При нагреве газовой смеси, кроме энергии на диссоциацию исходной молекулы, необходимы затраты энергии на нагрев других компонентов реагентной смеси газов, химического реактора. Например, при термодиссоциации молекулы фтора необходим нагрев газа до температуры выше 700 °С. Соответственно энергия, затраченная на образование атома фтора, составляет 54.6 эВ [1]. Но энергия связи молекулы F₂ составляет всего 1.4 эВ [2]. В процессах термодиссоциации многоатомных молекул коэффициент использования энергии еще ниже, так как они обладают высокой теплоемкостью.

Внутренняя энергия любой молекулы (в основном электронном состоянии) распределяется по разным степеням свободы — на поступательное движение молекулы, на колебания атомов многоатомных молекул относительно друг друга и на вращение молекулы. На каждую степень свободы поступательного и вращательного движения приходится энергия $\frac{1}{2}kT$. На колебательные степени свободы молекул расходуется вдвое большая энергия, равная kT . Связано это с тем, что в колеблющейся системе имеется сразу два резервуара энергии, соответствующих потенциальной и кинетической энергиям. Во всех остальных случаях — по одному (кинетическая энергия в поступательном и вращательном движениях, потенциальная — в электронном возбуждении). Энергозапас различных форм движения молекул приведен в табл. 1.1.

Таблица 1.1

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

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

Характерные температуры возбуждения колебаний обычно составляют несколько тысяч градусов (энергия активации 0.1–0.2 эВ), поэтому при комнатной температуре колебания возбуждены слабо. При более высоких температурах колебания, наоборот, вносят основной вклад в теплоемкость, поскольку на каждую колебательную степень свободы приходится kT энергии. На рис. 1.1 приведена зависимость теплоемкости метана от температуры.

Теплоемкость молекулярного газа отражает распределение подводимой тепловой энергии по разным видам движения атомов в молекуле. При температуре ниже 400 К теплоемкость газа незначительно превышает теплоемкость поступательного и вращательного дви-

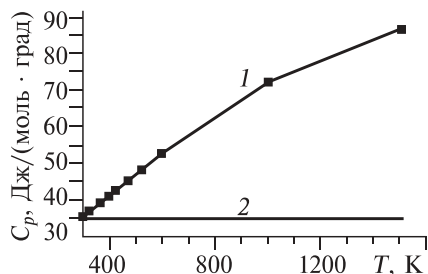
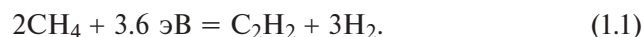


Рис. 1.1. Зависимость теплоемкости метана от температуры: 1 — экспериментальные значения из работы [3]; 2 — расчетная теплоемкость поступательных и вращательных степеней свободы молекулы метана. Расчетная теплоемкость колебательных степеней свободы молекул метана ($n = 9$) равна 104.7 Дж/(моль·град).

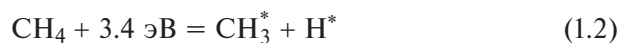
жений молекул метана. Колебательные движения атомов молекулы начинают заметно давать вклад в теплоемкость только при нагреве газа до температуры выше 600 К. При температуре 1000 К энерговклад в газ достигает 72 кДж/моль и сравнивается с энтальпией образования метана ($\Delta H_{298}^0 = 74.8$ кДж/моль).

Очевидно, что наиболее эффективный способ диссоциации молекул и инициирования химических реакций — селективное колебательное возбуждение молекул, так как в этом случае непроизводительные потери энергии (на поступательное и вращательное движения молекул) незначительны.

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



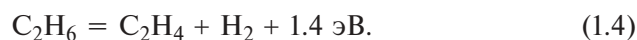
В равновесных условиях на проведение реакции (1.1) требуются энергозатраты 1.8 эВ/мол. метана. Первой реакцией процесса синтеза ацетилен является разложение метана



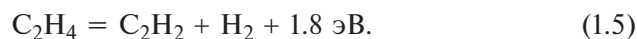
с последующей рекомбинацией радикалов в этан по реакции



Затем этан распадается на этилен и водород в реакции



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



В равновесных условиях тепловая энергия, равная 6.8 эВ, расходуется на разложение двух молекул метана по реакции (1.2). В дальнейшем, при образовании ацетилен в реакциях (1.4) и (1.5), тепловой эффект этих реакций расходуется на разложение других молекул метана и суммарные энергозатраты на синтез молекулы ацетилен равны 3.6 эВ. Энергозатраты на разложение молекулы метана при этом составляют 1.8 эВ.

В неравновесных условиях для инициирования химической реакции необходимо затратить энергию на разложение исходных молекул и наработку активных радикалов. Но энергия последующих экзотермических реакций приведет к повышению газовой температуры, что при высокой степени неравновесности не будет способствовать повышению эффективности разложения исходных молекул. Единственная возможность применения энергии последующих реакций — использование колебательной энергии продуктов экзотермических реакций для разложения исходных молекул ($V-V$ -обмен).

1.1. Способы колебательного возбуждения молекул

Высокая эффективность инициирования химических реакций за счет селективного возбуждения колебательных степеней свободы молекул исходной реагентной смеси вызвала интенсивные исследования различных способов колебательного возбуждения молекул. На настоящий момент можно выделить следующие основные способы:

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

1.1.1. Химическое возбуждение

Широкий класс химических реакций имеет положительный баланс энергии (экзотермические реакции). В этих реакциях энергия, выделяющаяся при образовании продуктов реакции, превышает энергию, затраченную на ее инициирование. Значение энергии для некоторых экзотермических реакций может достигать от 2 до 4 эВ [1, 4]. Энергия ΔE , выделяющаяся при протекании экзотермической

Таблица 1.2

Реакция	T , К	ΔE , эВ/мол.*	f_v
$F + H_2 \rightarrow HF + H$	300	1.47	0.71
$H + F_2 \rightarrow HF + F$	300	4.27	0.53
$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$	300	1.97	0.46
$F + CH_4 \rightarrow HF + CH_3$	300	1.6	0.60
$O + CS \rightarrow CO + S$	300	3.34	0.95

* Здесь и далее принято: эВ/мол. — затраты энергии в электрон-вольт(ах) на молекулу.

реакции, распределяется между различными степенями свободы продуктов реакции далеко не равновесным образом. Для большого числа таких реакций доля энергии, выделяющейся на колебательной степени свободы молекулы, в несколько раз превышает равновесное значение. В табл. 1.2 приведены значения ΔE и доли этой энергии

f_v , выделяющейся на колебательные степени свободы молекулы — продукта реакции, для некоторых наиболее хорошо изученных реакций указанного типа [1–4].

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

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

Колебательное возбуждение молекул в результате протекания экзотермической реакции используется для генерации когерентного излучения в химических лазерах [1]. Принципиальная возможность прямого преобразования химической энергии (энергии связи атомов молекул) в энергию лазерного излучения была установлена и подтверждена экспериментально еще в первые годы существования физики газовых лазеров, однако в первых работах эффективность такого преобразования была крайне невысокой. Последующие исследования в этой области [1] привели к существенному росту энергетических параметров химических лазеров, которые наряду с CO_2 - и CO -лазерами оказались среди наиболее мощных и эффек-

тивных газовых лазеров. Так, мощность химических лазеров непрерывного действия превышает 100 кВт при к.п.д. в несколько процентов [1]. Наиболее эффективные импульсные химические лазеры излучают до 4 кДж за 20 нс при энергии накачки около 7 кДж. Тем самым находит свою реализацию привлекательное свойство химического лазера, согласно которому значительная часть запасенной в системе химической энергии может быть непосредственно и с высокой эффективностью преобразована в энергию лазерного излучения. Наиболее ярко это свойство проявляется в условиях, когда возбуждение химического лазера осуществляется в результате протекания цепной реакции. При этом энергия, требуемая для иницирования реакции, может составлять малую часть не только полной химической энергии, запасенной в системе, но и выходной энергии лазерного излучения.

1.1.2. Образование неравновесного распределения энергии молекул при газодинамическом расширении газа

Одним из способов создания термодинамически неравновесного распределения внутренней энергии молекул является формирование газодинамической струи [5]. При этом способе формирования (рис. 1.2) молекулы, поступающие в отверстие 3 (называемое скиммером) из объема с покоящимся газом 1, предварительно ускоряются в сверхзвуковом, адиабатически расширяющемся газодинамическом потоке — свободной струе.

Образование сверхзвуковой струи происходит при истечении покоящегося газа из сопла. Диаметр критического сечения сопла выбирается значительно больше, чем длина свободного пробега молекул в покоящемся газе. Из-за столкновений в адиабатически охлаждающемся при расширении за соплом потоке состояние молекул в струе становится кардинально отличным от состояния в покоящемся газе. Все молекулы приобретают направленную скорость U , превышающую тепловую скорость в покоящемся газе и

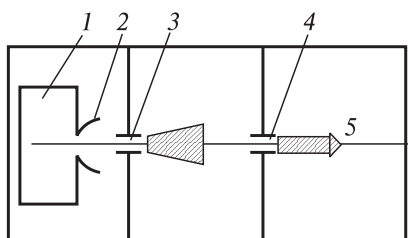
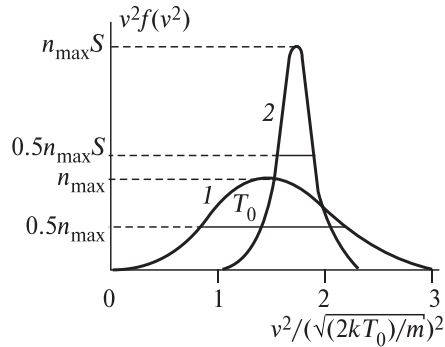


Рис. 1.2. Принципиальная схема формирования газодинамического молекулярного пучка. 1 — покоящийся газ; 2 — сопло; 3 — отверстие; 4 — диафрагма (коллиматор); 5 — молекулярный пучок.

Рис. 1.3. Функции распределения скоростей молекул в пучках. 1 — в газодинамическом пучке; 2 — в эффузионном [5].

зависящую не только от массы молекулы, но и от числа внутренних степеней свободы ее и условий расширения. Вследствие появления направленной скорости молекул тепловая их скорость (средняя относительная скорость в системе координат движущегося газа) падает. Уменьшение тепловой скорости эквивалентно охлаждению газа в движущейся со скоростью U системе координат — так называемое газодинамическое охлаждение, обусловленное переходом тепловой энергии молекул покоящегося газа в энергию его направленного движения. В результате формируется неравновесное распределение энергии по степеням свободы молекулы — энергия колебательных движений превышает равновесное значение для температуры охлажденного газа. Функция распределения поступательных скоростей молекул при этом «сужается» и приобретает вид, показанный на рис. 1.3, кривая 1. Если процесс газодинамического охлаждения происходит быстрее процесса V - T -релаксации, а это реализуется при сверхзвуковых скоростях истечения газа [6–9], то (аналогично процессам, протекающим при экзотермических реакциях) получается неравновесный молекулярный газ двухатомных (или многоатомных) молекул. В нем значение энергии, приходящейся на колебательные степени свободы, превышает соответствующие значения для поступательных и вращательных степеней свободы.

Газодинамические молекулярные пучки с неравновесным распределением энергии колебательных и вращательных степеней свободы молекул являются эффективным рабочим телом для создания лазеров [6]. При дополнительной активации газодинамической струи электронным пучком эффективно протекают процессы кластерообразования и диссоциации исходных молекул [9–13]. Кластеризованные газодинамические и молекулярные пучки используются для получения покрытий высокого качества [14, 15], для разложения метана [16].



1.1.3. Колебательное возбуждение молекул электронным ударом

Как показали результаты экспериментальных исследований, при столкновении электрона, имеющего кинетическую энергию в диапазоне 0.5–3 эВ, с молекулой происходит эффективное возбуждение колебательных и вращательных степеней свободы этой молекулы [1, 2, 17–19]. На рис. 1.4 приведено распределение потерь энергии электрона при возбуждении молекулы воды в зависимости от энергии электрона. Видно, что при энергии налетающего электрона 0.5–1 эВ до 90 % его энергии расходуется на возбуждение колебательных уровней. Согласно данным проведенных исследований [17, 18], это справедливо и для других молекул.

Но энергия диссоциации большинства исследованных молекул лежит в диапазоне от 4 до 10 эВ [2, 3]. Эффективность передачи такого кванта энергии на колебательные уровни молекулы при взаимодействии молекулы с одним электроном очень низка (см. рис. 1.4). Потери энергии электрона с начальной энергией более 4 эВ при столкновении с молекулой в основном идут на ее ионизацию или возбуждение электронной подсистемы. Однако выполненные исследования [17, 18] обнаружили высокую эффективность диссоциации молекул при возбуждении электронным ударом. На рис. 1.5 представлена зависимость эффективности диссоциации молекулы CO_2 от удельного энергозклада.

Эффективность диссоциации рассчитывали как отношение энергии, затраченной на разложение исходных молекул CO_2 (произведение энергии диссоциации молекулы CO_2 на количество разложенных молекул) к энергии, переданной электронным ударом на колебательные уровни молекул. При энергии электрона около 1 эВ почти вся энергия, переданная молекулам электронами, расходуется на их диссоциацию. Причем область удельного энергозклада, в которой эффективность диссоциации наиболее высокая, совпадает с областью, в которой энергия налетающего электрона в основном расходуется на

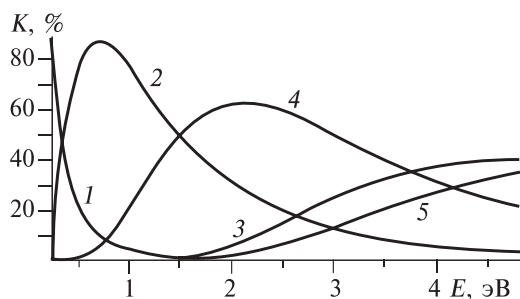
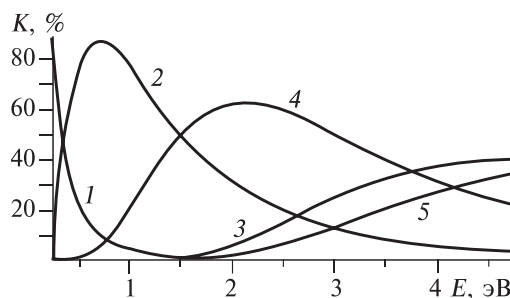


Рис. 1.4. Распределение энергии электрона при возбуждении молекулы H_2O [17]. 1 — упругие потери (на поступательное движение); 2 — возбуждение колебательных движений; 3 — возбуждение электронной подсистемы; 4 — диссоциативное прилипание, 5 — ионизация.

Рис. 1.5. Зависимость эффективности диссоциации CO_2 от удельного энерговклада разряда. Эксперименты: 1 — с СВЧ-разрядом; 2 — ВЧЕ-разрядом, 3 — ВЧН-разрядом [19].



возбуждение колебательных уровней (см. рис. 1.4). Это обусловлено тем, что

процесс релаксации колебательно-возбужденной молекулы в основное состояние происходит в результате многократных столкновений ($Z > 100$) возбужденных молекул с невозбужденными (или со стенками реактора) [20, 21].

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

Времена релаксации для колебательной энергии значительно больше. Известно много молекул, для которых $Z_{\text{эф}}$ при гомомолекулярных соударениях может быть равно нескольким десяткам тысяч при обычных относительных скоростях молекул. Общее представление о встречающихся значениях $Z_{\text{эф}}$ можно получить из приведенных в табл. 1.3 данных, которые соответствуют переходу одного кванта колебательной энергии в поступательную при двойном соударении возбужденной и невозбужденной молекул (т.е. Z_{1-0} [20]).

Таблица 1.3

Газ	$Z_{\text{эф}}$	Газ	$Z_{\text{эф}}$	Газ	$Z_{\text{эф}}$	Газ	$Z_{\text{эф}}$
O_2	$2 \cdot 10^7$	CH_4	16000	SO_2	3500	CF_2Cl	620
N_2	$10^7(700\text{K})$	N_2O	6600	CF_4	2080	J_2	420
CO_2	55000	Br_2	6000	CHF_2	1880	CH_2Cl_2	360
Cl_2	35000	CS_2	6000	CHCl_3	1080	CCl_2F_2	260
CO	2700	COS	6000	C_2H_4	900	CH_2F_2	140

При колебательной релаксации также происходит столкновение возбужденных молекул и обмен колебательными квантами. Но из-за ангармонизма колебаний атомов в молекуле противоположные процессы обмена колебательными квантами молекул носят несимметричный характер [22]. При столкновении двух молекул, имеющих разную энергию на колебательных уровнях, возникает дополнительное возбуждение высоковозбужденных молекул, а не выравнивание энергоса на колебательных уровнях сталкивающихся молекул. Этот механизм (механизм Тринора) приводит к росту энергии на колебательных уровнях отдельных молекул до уровня, превышающего энергию диссоциации, и, как следствие, к их развалу. Специфика поведения колебательно возбужденных молекул подробно рассмотрена в монографии [20].

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

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

Импульсные разряды низкого давления (коронный разряд, скользящий разряд и др.) работают при давлениях ниже 100 Па и используются в основном для получения покрытий (алмазоподобных и др. [23–27]). Из-за низкого давления реакционного газа скорость роста пленки низка (5–10 мкм/ч), и эти разряды не представляют интерес для промышленного применения [17, 28].

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

Импульсные ВЧ- и СВЧ-разряды обеспечивают наиболее высокую эффективность использования энергии разряда на проведение химической реакции. В импульсном СВЧ-разряде 85–90 % энергии разряда идет на проведение реакции $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ [17]. Но низкий к.п.д. самого СВЧ-генератора, малый объем и неоднородность области разряда, сильная зависимость режима разряда от давления и состава газа ограничивают их промышленное применение [17, 29].

Таблица 1.4

Тип разряда	Энергозатраты, эВ/мол.	Давление в реакторе, кПа
Глеющий	30	1–3
Электрическая дуга	16	100
Индукционный ВЧ-разряд	2–5	100
Импульсный СВЧ-разряд	0.5–1.0	16
Несамостоятельный разряд, поддерживаемый электронным пучком	0.6–0.7	100–300

Значительно меньшие затраты необходимы на образование плазмы в объемном самостоятельном разряде. В этом случае более 90 % потребляемой энергии вводится в разряд [29, 30]. Условия газового разряда (энергия электронов 0.5–2 эВ, концентрация электронов до 10^{16} см⁻³) обеспечивают оптимальные условия передачи энергии электронов на колебательные степени свободы молекул газовой смеси (см. рис. 1.4). К недостаткам объемного самостоятельного разряда следует отнести узкий диапазон регулирования удельного энерговклада из-за того, что инициирование разряда и поддержание объемной фазы горения обеспечиваются одним источником питания.

Эти недостатки объемного самостоятельного разряда можно устранить в объемном несамостоятельном разряде, инициируемом импульсным электронным пучком. Так как энергия электронного пучка не превышает нескольких процентов от энерговклада несамостоятельного разряда, низкий к.п.д. электронного укорителя не влияет на эффективность проведения плазмохимических процессов. Объемный несамостоятельный разряд наиболее перспективен для организации химических реакций колебательно-возбужденных молекул, обеспечивая высокий к.п.д. технологической установки. Этот разряд дает возможность регулировать энерговклад от 10^{-3} до 2–3 эВ на молекулу реакционного газа [31–33].

Для сравнения в табл. 1.4 приведено энергопотребление плазмохимического процесса диссоциации $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$ при различных механизмах плазмообразования [17].

1.1.4. Особенности инициирования плазмохимических процессов импульсным электронным пучком

Значительные успехи последних лет в разработке источников сильноточных импульсных электронных пучков [34] инициировали исследования процессов плазмообразования высокоэнергетичными электронами и каналов диссипации их энергии. В отличие от объемных разрядов, импульсные электронные пучки позволяют легко решить проблему возбуждения больших объемов реакционного газа

при высоком давлении, что важно для создания высокопроизводительных технологических установок.

Но литературный обзор экспериментальных исследований показал, что импульсный электронный пучок неэффективен для проведения прямых плазмохимических процессов, в которых энергия электронного удара является единственным источником **инициирования** химической **реакций**. В случае плазмы, образованной электронными пучками, в плазмохимии играют роль только низкоэнергетические электроны (по сравнению с энергией электронов пучка), образованные в процессе релаксации энергии электронов пучка при образовании ионизационного каскада вторичных электронов. На возбуждение колебательных уровней молекул расходуется незначительная часть энергии электрона импульсного пучка, так как энергия электронов должна превышать 20–30 кэВ для преодоления анодной фольги между областью генерации пучка и реактором (см. рис. 1.4).

Расчеты, выполненные авторами [35, 36], выявили, что при кинетической энергии электронов более 30 эВ энергия деградационного каскада в азоте тратится в основном на ионизацию и возбуждение электронных уровней молекулы. Баланс энергии каскада от электрона с энергией выше 30 эВ приведен на рис. 1.6. Потери энергии элек-

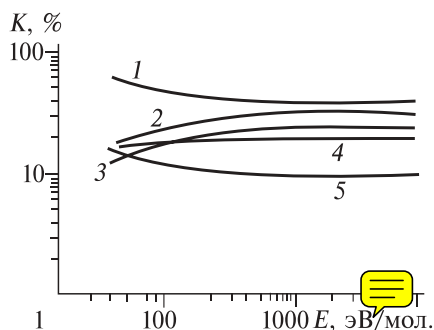


Рис. 1.6. Распределение энергии ионизационного каскада от электрона с энергией T_e по уровням ионизации и возбуждения в азоте:

1, 2 — полные потери: 1 — на возбуждение, 2 — на ионизацию, 3 — потери на возбуждение электронной подсистемы; 4 — потери на диссоциативную ионизацию; 5 — прочие потери.

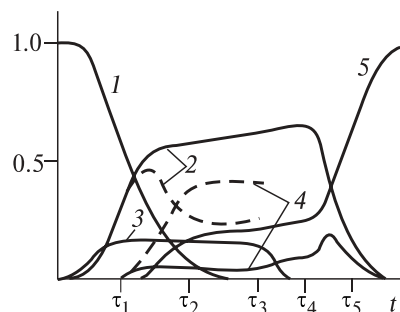


Рис. 1.7. Динамика перераспределения долей энергии ионизационных и омических потерь электронного пучка по различным степеням свободы пучковой плазмы молекулярного газа: ионизации (1), диссоциации (2), электронному (3) и колебательному (4) возбуждению и нагреву газа (5).

Сплошные линии — без электрических полей; штриховые — в присутствии электрических полей.

трона на возбуждение вращательных, колебательных и поступательных степеней свободы основного состояния молекулы и другие потери при малой энергии не превышают 17 % и уменьшаются до 10 % с увеличением энергии электронов (кривая 5). В результате этого затраты энергии электронного пучка на разложение одной молекулы исходной газовой смеси значительно (в 10–100 раз) превышают ее энергию диссоциации.

При переходе к сильноточным пучкам существенную роль начинают играть электромагнитные поля и коллективные электродинамические процессы, влияющие как на взаимодействие электронного пучка с газами, так и на кинетику протекающих плазмохимических процессов. Изменение распределения энергии импульсного пучка по разным каналам диссипации с учетом коллективных эффектов представлено на рис. 1.7 [37].

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

1.2. Цепные газозафазные процессы

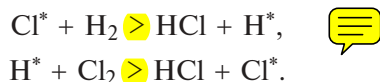
Изучение плазмохимических процессов, протекающих в газах при инъекции импульсного сильноточного электронного пучка, показало, что условия, реализуемые при возбуждении газов, благоприятны для организации цепного развития последовательности химических реакций. При этом энергия пучка составляет незначительную часть полной энергии, затраченной на проведение реакции. Уникальные свойства плазмы, образующейся при воздействии импульсного электронного пучка (высокая степень неравновесности, однородное возбуждение больших объемов газа при высоких давлениях, высокая скорость возбуждения), позволяют реализовать новые физические принципы инициирования химических реакций. К ним относится диссоциация колебательно-возбужденных молекул, цепные плазмохимические процессы, плазмо-каталитические реакции и др. В плазмохимических процессах разложения промышленных газов (CS_2 , SO_2 , CO_2 , NO_2), пиролиза и окисления углеводородов затраты энергии электронного пучка не превышали 30 % энергии диссоциации исходных молекул. При восстановлении вольфрама из гексафторида вольфрама под воздействием сильноточного электронного пуч-

ка (СЭП) затраты энергии электронного пучка не превышали 5 % энергии диссоциации WF_6 .

Цепными реакциями называются (химические и ядерные) превращения, где большое количество (цепь) элементарных реакций протекает благодаря действию регенерируемой в результате элементарного акта активной частицы (свободного радикала, атома с неспаренным электроном, возбужденной активной частицы — иона, молекулы — в химических реакциях, нейтрона — в ядерных превращениях) [38, 39]. С момента открытия цепных реакций М. Боденштейном в 1913 г. обнаружено много разных типов этих реакций — неразветвленные, с квадратичным разветвлением, с вырожденным разветвлением, с энергетическим разветвлением.

1.2.1. Неразветвленные цепные реакции

Примером неразветвленной цепной реакции является реакция синтеза хлористого водорода из смеси молекул хлора и водорода. В 1916 г. В. Нернст (Нобелевская премия, 1920 г.) предложил механизм цепных реакций с участием атомов Cl . Поглощение фотона в смеси приводит к образованию из молекулы Cl_2 атомов Cl^* , которые вступают в реакции:

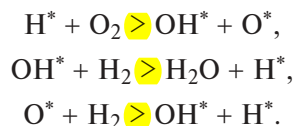


Атом Cl^* , образовавшийся во второй реакции, идентичен атому Cl^* , вступившему в первую реакцию, поэтому последовательность реакций может повториться много раз, как повторяются звенья цепи.

1.2.2. Цепные реакции с квадратичным разветвлением

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

В случае реакций H_2 с O_2 цикл продолжения цепи складывается из реакций [40]:



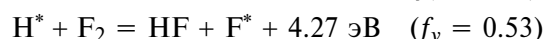
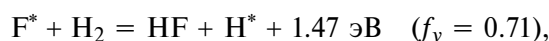
Данный цикл реакций называют циклом продолжения цепи с квадратичным разветвлением. Каждая из образованных частиц H^* и OH^* начинает новый цикл продолжения цепи с разветвлением. В результате этого скорость образования активных частиц, их концентрация и соответственно скорость реакции лавинообразно нарастают, и вся реакция завершается за доли секунды в режиме вспышки, самовоспламенения горючей смеси. Суммарная запись реакций цикла продолжения цепи иллюстрирует физическую суть разветвленных цепных реакций. Теплота реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, равная 483 кДж/моль, не сразу превращается в кинетическую энергию продуктов реакции, а частично трансформируется в химическую энергию активных химических частиц H^* и OH^* . Очевидно, что как разветвленные могут протекать только экзотермические реакции — окисление водорода, паров фосфора и серы, метана и других углеводородов, сероуглерода CS_2 , монооксида углерода, силана SiH_4 , разложение NCl_3 . Для всех этих реакций характерно существование так называемого полуострова воспламенения — области давления и температуры, при которых реакция протекает с самовоспламенением (по уравнению Семенова).

1.2.3. Цепные реакции с вырожденным разветвлением

Это название получили многочисленные радикально-цепные реакции, для которых характерно образование промежуточных метастабильных продуктов. Для таких реакций не наблюдается перехода в режим самовоспламенения или взрыва. По достижении некоторой максимальной скорости реакции замедляются. Характерное время их протекания не доли секунды, а десятки минут и часов. Наиболее изученные цепные реакции с вырожденным разветвлением — окисление углеводородов. Более подробно эти реакции будут рассмотрены в разд. 2.3. «Исследование цепного процесса окисления метана при внешнем воздействии».

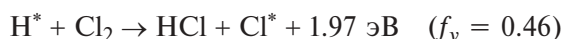
1.2.4. Цепные реакции с энергетическим разветвлением

Ранее при рассмотрении механизмов реакций с квадратичным разветвлением исходили из представления о том, что размножение активных частиц может осуществляться лишь в реакциях атомов и радикалов. Но в ходе цепного превращения может происходить размножение активных частиц и в реакциях с участием молекул продуктов, несущих на себе избыточную энергию [38, 41]. Поясним это на примере реакции фтора с водородом. В звене цепи фторирования водорода



образуются колебательно-возбужденные молекулы фтористого водорода. Энергии таких молекул достаточно, чтобы при столкновении с молекулами фтора последние распались на атомы, т.е. чтобы произошло размножение активных частиц в системе (энергия связи молекулы F_2 равна 1.4 эВ [2]). Новый, неизвестный ранее тип разветвлений получил название энергетических.

Впервые механизм разветвления, включающий передачу энергии от возбужденных частиц, был предложен Н.Н. Семеновым [42] для окисления фосфора, а также для хлорирования водорода, где некоторые явления заставляли предполагать существование разветвленных цепей. В последнем случае предполагалась передача энергии от возбужденной молекулы HCl , продукта элементарной реакции



исходной молекуле Cl_2 . Если бы вся энергия реакции была сосредоточена на молекуле HCl и был возможен ее перенос на молекулу Cl_2 , то это существенно облегчило бы мономолекулярный разрыв связи $Cl-Cl$, энергия диссоциации которой равна 2.53 эВ. Однако в своем первоначальном виде этот механизм в настоящее время встречает серьезные возражения. Прежде всего энергия реакции распределяется между продуктами далеко не самым благоприятным образом (см. табл. 1.1), но важнее всего то, что вероятность многоквантовых энергетических переходов между молекулами очень мала, и даже при такой большой длине цепи, как в реакции водорода с хлором (10^5-10^6 звеньев) недостаточна для разветвления [20, 21].

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

С другой стороны, энергия, сосредоточенная в первый момент в молекуле продукта реакции, может быть достаточной или почти дос-

таточной для разрыва связи в исходной молекуле. Если, как уже указывалось, межмолекулярный перенос энергии в этом случае маловероятен, то его вероятность значительно возрастает, если между молекулами возможно химическое взаимодействие. Очевидно, сильное возмущение энергетических уровней в молекуле в момент реакции облегчает энергетические переходы.

Если между возбужденным продуктом реакции и исходной молекулой образуется химический комплекс, то передача энергии становится возможной. Получающаяся при распаде комплекса богатая энергией молекула исходного соединения может вызвать разветвление, распадаясь по мономолекулярному механизму.

В работе [42] авторы предположили, что еще более вероятно разветвление, когда возможно бимолекулярное взаимодействие возбужденной молекулы продукта с молекулой исходного реагента с образованием атомов и радикалов. Механизм такого взаимодействия для валентно-насыщенных молекул существует [38]. Реакция молекул R_1X и YR_2 по схеме $R_1X + YR_2 \rightarrow R_1 + XY + R_2$ может идти с низкой энергией активации. Если одна из молекул (продукт реакции) возбуждена, и энергия возбуждения перекрывает энергию активации реакции с исходной молекулой, то бимолекулярное взаимодействие по этой схеме (т. е. в данном случае разветвление) может произойти вообще без дополнительной энергии активации либо с малой энергией активации.

Рассмотрим условия, которые должны выполняться для осуществления разветвлений такого типа. Прежде всего, естественно, что по крайней мере один из элементарных процессов развития цепи должен быть сильно экзотермичным. Чем больше энергии выделяется при образовании молекулы продукта, тем более вероятно (при прочих равных условиях), ее использование при разветвлении цепи. Однако не все формы энергии возбуждения могут быть использованы с одинаковой вероятностью. Поступательная энергия оказывается бесполезной, как для бимолекулярного, так и для мономолекулярного механизма разветвления, поскольку при соударениях очень легко, почти с частотой соударений, происходит ее диссипация (см. пп. 1.1.3), а внутримолекулярное ее превращение, очевидно, невозможно. Почти теми же свойствами обладает вращательная энергия, сосредоточенная на низких вращательных уровнях.

Электронно-возбужденные частицы обладают достаточно большим временем жизни и передача больших количеств энергии в этом случае является возможной. Причем первый возбужденный электронный уровень молекулы продукта должен быть достаточно низок,

чтобы произошло его возбуждение в химической реакции, и в то же время достаточно высок, чтобы за его счет произошел необходимый для разветвления разрыв связи. Учитывая, кроме того, что вероятность электронного возбуждения в химических реакциях обычно невелика, можно сделать вывод, что такого рода разветвление должно осуществляться лишь в редких случаях.

Значительно более распространенным, по мнению авторов [17, 20, 21, 38], является разветвление за счет колебательного возбуждения молекулы продукта. Колебательно-возбужденные частицы обладают во многих случаях достаточным временем жизни для взаимодействия по моно- и бимолекулярному механизму. Сюда же, по-видимому, относятся частицы с энергией на высоких вращательных уровнях, где вращательные переходы при больших квантовых числах становятся сравнимыми по величине с обычными колебательными переходами. Как было показано [38] для возбужденных молекул HCl, вращательная релаксация для высоких уровней становится по времени сравнимой с колебательной.

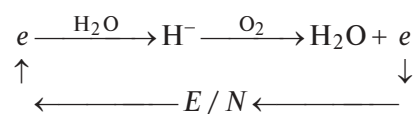
Открытие явления разветвления цепей в химических реакциях было удостоено Нобелевской премии за 1957 год. В своей нобелевской лекции Н.Н. Семенов, касаясь перспектив развития и применения цепных реакций, отмечал, что проникающее излучение найдет применение для инициирования цепных процессов в газах [43].

1.2.5. Цепные реакции с участием электрона

При наложении внешнего электрического поля на химически реагирующую плазму возможно участие свободных электронов в качестве активной частицы цепного процесса. В этом случае в промежуток времени между освобождением электрона (при ионизации молекулы или рекомбинации иона) и образованием отрицательного иона электрон набирает дополнительную кинетическую энергию во внешнем электрическом поле. Схема такого процесса предложена в работе [44]. На основе самосогласованной модели проведен численный анализ кинетики плазмохимических реакций, инициируемых в низкотемпературной плазме газового разряда в смеси $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ атмосферного давления.

Рассмотрен цепной механизм образования радикалов в ионно-молекулярных процессах с участием молекул воды и кислорода, который позволяет значительно сократить затраты энергии на получение продуктов окисления. Показано, что в условиях несамостоятельного разряда атмосферного давления, инициируемого электронным пучком, энергозатраты на образование молекулы метанола мо-

гут быть в 4–5 раз меньше, чем в самостоятельном разряде, и составлять несколько единиц электрон-вольт. Особое внимание уделено ионно-молекулярным процессам, которые могут привести к появлению таких радикалов. В частности, цепочка реакций



дает радикалы OH, HO₂ и электрон, который может многократно участвовать в их образовании, получая необходимую для этого энергию от поля.

Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕПНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВНЕШНЕМ ВОЗДЕЙСТВИИ

В современном химическом производстве для преодоления энергетического барьера химической реакции в основном используют термический нагрев исходных реагентов. Этот способ очень прост, но требует значительных энергозатрат. Решение проблем энергосбережения побуждает к поиску альтернативных путей.

Исследования разложения газофазных соединений в плазмохимических процессах показали, что во многих случаях процесс реализуется как цепной. По цепной теории [1, 2] данный процесс состоит из трех стадий — инициирования, продолжения цепи и обрыва цепи. Стадия инициирования включает образование радикалов при распаде молекулы исходного продукта. Она требует большой энергии активации (3.6 эВ/мол. для углеводородов), т.е. реакция может протекать с заметной скоростью только при высокой температуре. Стадия продолжения цепи состоит из взаимодействия свободных радикалов с исходными молекулами с образованием молекулы стабильного продукта реакции и нового радикала. Она требует значительно меньшей энергии активации (около 0.87 эВ/мол. для углеводородов), поэтому для ее осуществления достаточно более низкой температуры. Важно отметить, что основная часть химических превращений происходит на стадии продолжения цепи. Один активный радикал, образующийся при инициировании цепи, может **инициировать** 10^3 – 10^5 реакций на этапе развития цепного процесса.

При низких температурах, когда термическое инициирование реакции не происходит, при воздействии плазмы возникают активные центры — свободные радикалы, ионы или возбужденные молекулы, которые могут начать цепную реакцию. Такая цепная реакция будет проходить при температуре на 150–200 град ниже температуры обычного термического процесса с той же скоростью, так как воздействие плазмы облегчило наиболее энергоемкую стадию — термическое инициирование реакции. При достаточной длине цепи электрофизическая установка обеспечивает незначительную часть полных затрат энергии на химический процесс. Основным источником энергии в этом случае — тепловая энергия исходного реакционного

газа или энергия экзотермических элементарных химических реакций цепного процесса (например, реакции окисления или полимеризации). Это позволяет значительно снизить энергозатраты электрофизической установки на проведение химического процесса. Кроме того, осуществление химического процесса при температуре ниже равновесной позволяет синтезировать новые соединения, неустойчивые при более высоких температурах или селективность синтеза которых при высоких температурах низка. Снижение температуры цепного химического процесса при радиационном воздействии аналогично каталитическому эффекту. Но цепной процесс может протекать полностью в газовой фазе, что значительно увеличивает скорость реакции по сравнению с гетерофазным каталитическим процессом. Перечисленные особенности протекания цепных химических процессов в условиях воздействия плазмы показывают перспективность их применения в крупнотоннажном химическом производстве.

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

2.1. Исследование цепного процесса окисления водорода при воздействии импульсного электронного пучка

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

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

2.1.1. Исследование периода индукции воспламенения при внешнем воздействии на кислородоводородную смесь

Существенным недостатком для технологического применения цепной реакции окисления водорода является значительная задержка (период индукции) воспламенения. На рис. 2.1 приведены зависимости изменения давления в реакторе при развитии цепного процесса окисления водорода в равновесных условиях, отражающие наличие периода индукции [3].

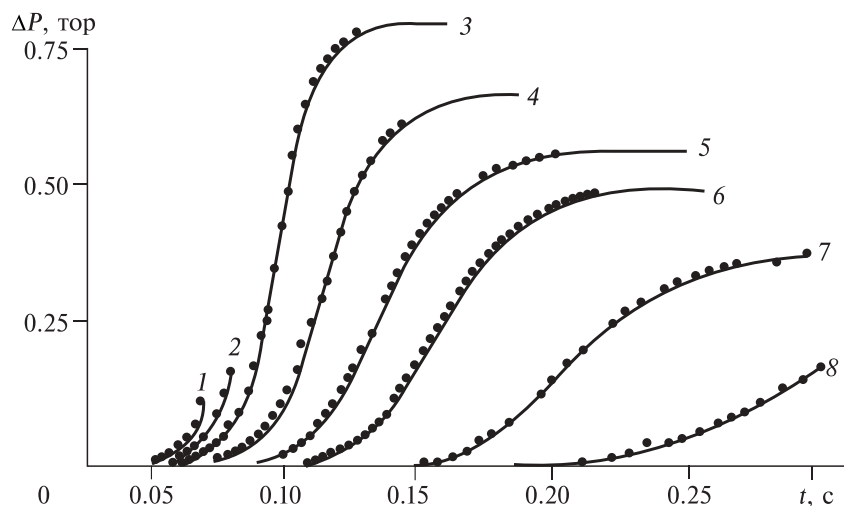


Рис. 2.1. Кривые кинетики окисления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 485°C и различных начальных давлениях:

1 — 8.2 тор; 2 — 7.8; 3 — 7.4; 4 — 7.1; 5 — 6.8; 6 — 6.4; 7 — 6.1; 8 — 5.8 тор.

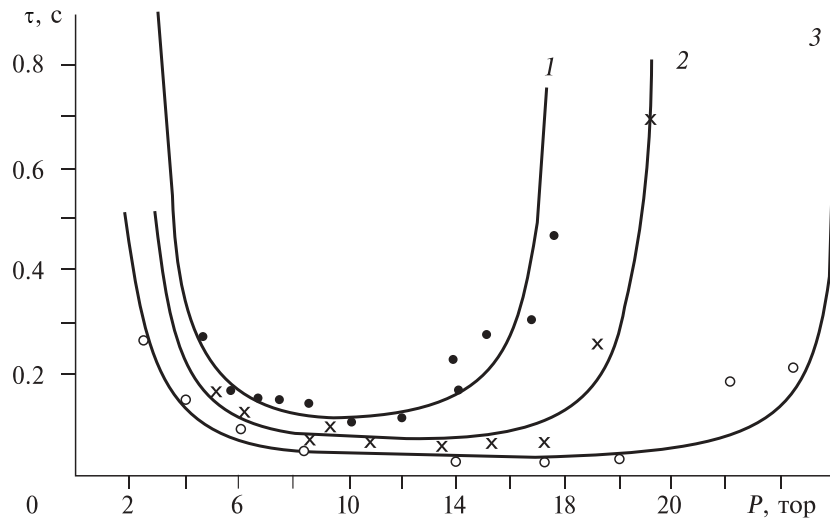


Рис. 2.2. Связь между периодом индукции воспламенения и давлением смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при различных температурах:
 1 — 435 °C; 2 — 445 °C; 3 — 458 °C. Сплошные кривые — расчет.

Зависимости периода индукции от исходного давления стехиометрической смеси кислорода и водорода для равновесных условий представлены на рис. 2.2.

Для уменьшения периода индукции воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в работе [4] предложено использовать импульсное лазерное возбуждение смеси газов. В работе показано, что возбуждение молекул O_2 резонансным лазерным излучением с $\lambda = 762$ нм приводит к появлению новых каналов образования O, H и OH и ускорению воспламенения исходной смеси. На рис. 2.3 представлены расчетные зависимости периода индукции воспламенения от начальной температуры стехиометрической ки-

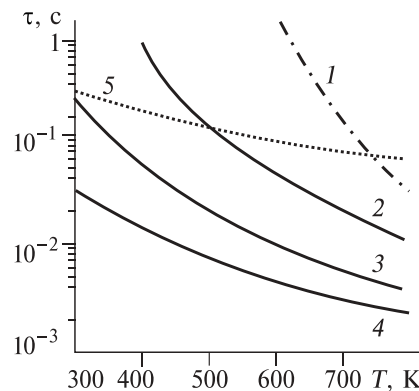


Рис. 2.3. Зависимость периода индукции от температуры в случае воздействия лазерного излучения ($\lambda = 762$ нм) с энерговкладом 0 (1), 0.017 (2), 0.082 (3) и 0.15 (4) эВ/мол.; 5 — зависимость времени диффузии водорода из области возбуждения от температуры.

слородводородной смеси при давлении 1 кПа в случае воздействия лазерного излучения длительностью 1 мс и различными значениями плотности излучения.

Для энергии лазерного излучения 0.082 эВ/мол. при температуре 300 К период индукции по расчетам составляет 0.2 с. При температуре 735 К и давлении 1 кПа период индукции воспламенения кислородводородной смеси сокращается при воздействии лазерного излучения с энерговкладом 0.082 эВ/мол. с 0.15 до 0.005 с. В равновесных условиях для воспламенения кислородводородной смеси при таком давлении необходимо нагреть смесь газов до температуры выше 758 К (см. рис. 2.2), что соответствует энерговкладу более 0.13 эВ/мол. кислорода или водорода.

Влияние начального давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ на задержку воспламенения в случае возбуждения молекул кислорода излучением с $\lambda = 762$ нм при различных значениях плотности излучения иллюстрирует рис. 2.4 [4]. Расчеты показывают, что возбуждение молекул кислорода лазерным излучением приводит к значительному уменьшению периода индукции. Например, при энерговкладе 0.15 эВ/мол. и температуре 400 К период индукции при давлении 10 кПа в 600 раз меньше, чем при отсутствии излучения.

Важно отметить, что значение энергии, идущей на возбуждение одной молекулы кислорода, значительно меньше ее энергии диссоциации. Для диссоциации молекулы O_2 в основном электронном состоянии (этот процесс инициирует цепной механизм воспламенения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ вследствие образования атомов О) необходимо затратить 5.8 эВ [5].

В работах [6, 7] теоретически рассмотрены особенности инициирования горения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ с добавлением 5 % H_2O при возбуждении асимметричных колебаний молекул воды резонансным инфракрасным лазерным излучением ($\lambda = 2.66$ мкм). Показано, что вследствие колебательного возбуждения молекул воды возникают

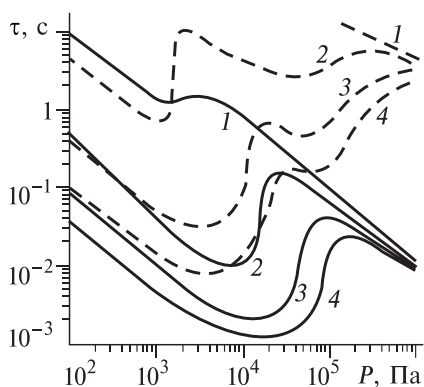
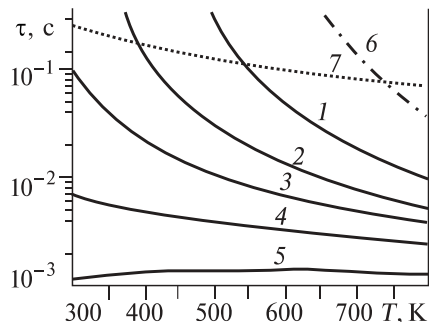


Рис. 2.4. Зависимость периода индукции от давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при воздействии на смесь при $T = 400$ и 600 К (штриховые и сплошные кривые соответственно) излучения с $\lambda = 762$ нм при энерговкладе излучения 0 (1), 0.017 (2), 0.082 (3) и 0.15 эВ/мол. (4) [4].

Рис. 2.5. Зависимости периода индукции воспламенения от температуры при воздействии импульса излучения длительностью 0.1 мс и плотности лазерного излучения 1, 2, 3, 5, 10 Дж/см² (сплошные линии 1–5) и при отсутствии излучения (6). Кривая 7 — зависимость времени диффузии атомов водорода от температуры. Состав смеси H₂/O₂/H₂O = 0.633/0.317/0.05; давление 1 кПа [6].



новые интенсивные каналы образования химически активных атомов O, H и радикалов OH. Это приводит к интенсификации цепного механизма горения смесей H₂/O₂/H₂O и, как следствие, к уменьшению времени индукции. Расчетные зависимости периода индукции для области возбуждения смеси газов диаметром 10 см при различных значениях потока энергии лазерного излучения, подведенного к газу, от начальной температуры смеси показаны на рис. 2.5. Видно, что воздействие лазерного излучения приводит к существенному уменьшению периода индукции.

Расчетные зависимости периода индукции для области возбуждения смеси газов диаметром 10 см при различных значениях потока энергии лазерного излучения, подведенного к газу, от начальной температуры смеси показаны на рис. 2.5. Видно, что воздействие лазерного излучения приводит к существенному уменьшению периода индукции.

На рис. 2.6 приведены схемы формирования цепных процессов.

В работе [8] проведен анализ особенностей кинетики горения смесей

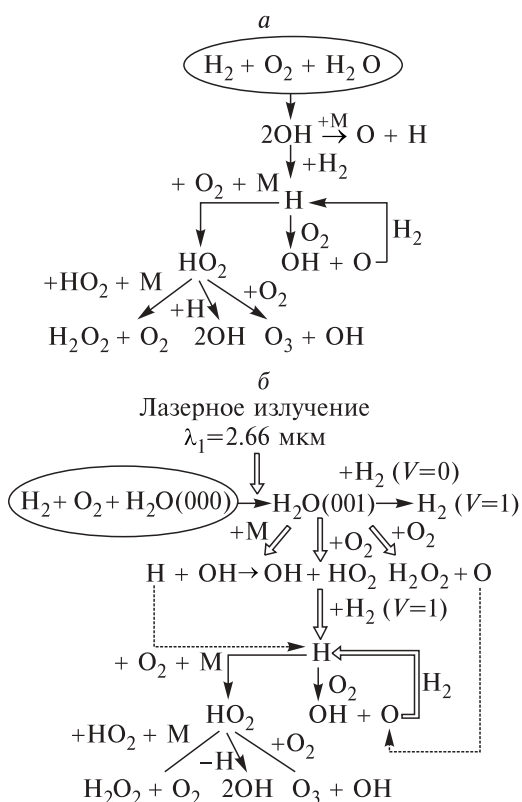


Рис. 2.6. Схемы формирования цепного механизма при воспламенении смеси H₂/O₂/H₂O в случае отсутствия возбуждения молекул H₂O (а) и в случае возбуждения асимметричных колебаний H₂O излучением с $\lambda = 2.66 \text{ мкм}$ (б).

H_2 — воздух с небольшими (<1 %) добавками озона при возбуждении асимметричных колебаний молекул O_3 лазерным излучением CO_2 -лазера с длиной волны 9.7 мкм. Определено, что воздействие излучения приводит к ускорению столкновительной диссоциации молекул O_3 , интенсификации цепного механизма воспламенения, уменьшению периода индукции и снижению температуры воспламенения. Авторы отмечают, что возбуждение асимметричных колебаний молекул O_3 излучением CO_2 -лазера в $10 \div 10^3$ раз более эффективно, чем рассматриваемый в настоящее время метод инициирования горения, основанный на локальном нагреве среды излучением ИК-диапазона.

В работах [9, 10] теоретически показано, что при инициировании воспламенения водородно-воздушной смеси (5% H_2 + воздух) импульсным сильноточным разрядом в форме высокоскоростной волны ионизации существенно сокращается период индукции воспламенения (рис. 2.7). Согласно расчетам, при давлении 76 тор, температуре 770 К

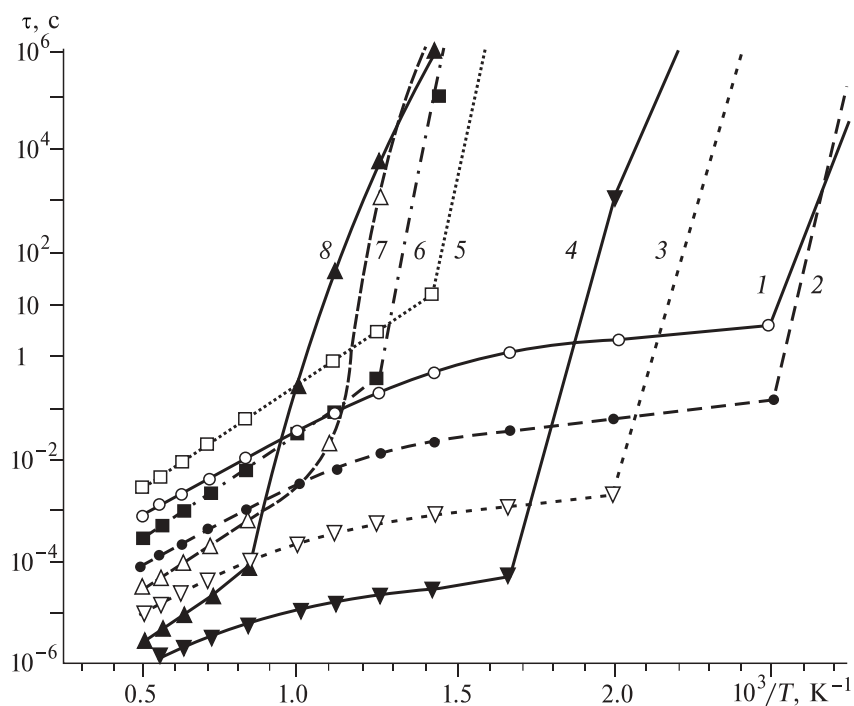
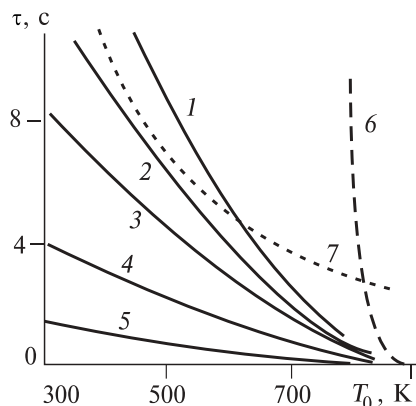


Рис. 2.7. Зависимость периода индукции воспламенения от температуры в условиях термического (5–8) и комбинированного (1–4) инициирования:

$P = 0,001$ (1, 5), $0,01$ (2, 6), $0,1$ (3, 7), 1 атм (4, 8) [9].

Рис. 2.8. Зависимость периода индукции от начальной температуры T_0 при интенсивности облучения 0.05 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 1 (4) и 10 кГр/с (5). $P = 0.1$ МПа. Кривая 6 — период индукции в случае отсутствия ионизирующего излучения, 7 — значения времени диффузии атомов водорода [11].



и энерговкладе $2.3 \cdot 10^{-3}$ эВ/мол. (0.1 Дж/см³) период индукции сокращается с 10^3 с (при отсутствии воздействия) до $5 \cdot 10^{-4}$ с.

В работе [11] исследовано поведение стехиометрической водородно-воздушной смеси при воздействии на нее непрерывного ионизирующего излучения. Установлено, что с ростом интенсивности облучения и давления период индукции цепной реакции окисления H_2 уменьшается. В расчетах окончание периода индукции фиксировалось по скачкообразному увеличению температуры системы. На рис. 2.8 приведена зависимость периода индукции от начальной температуры процесса при различных интенсивностях облучения.

Определены также значения времени дрейфа атомов водорода, вычисленные для области диаметром 5 см. Видно, что с увеличением интенсивности облучения период индукции снижается. На рис. 2.9 отражены результаты варьирования давления.

В работах [12–15] представлены экспериментальные исследования изменения периода индукции при воспламенении стехиометрической смеси кислорода и водорода импульсным электронным пучком. Работы выполнены на сильноточном электронном ускорителе ТЭУ-500 [16–18]. Параметры электронного пучка: кинетическая энергия электронов 450–500 кэВ, длительность импульса на полувы-

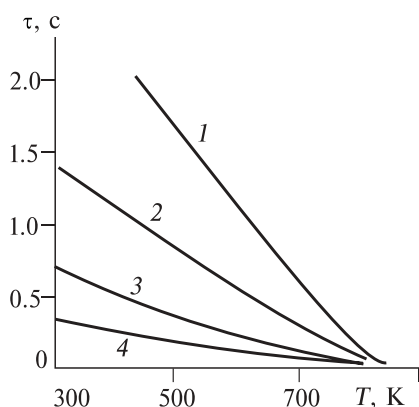


Рис. 2.9. Зависимость периода индукции от начальной температуры T при давлении 0.05 (1), 0.1 (2), 0.2 (3) и 0.4 МПа (4). Интенсивность ионизирующего излучения 10 кГр/с [11].

соте 60 нс, энергия в импульсе до 200 Дж, диаметр пучка 5 см. Электронный пучок инжектировался в замкнутый реактор — цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 9 см и объемом 1.6 л. Давление в реакторе контролировали малоинерционным датчиком давления [19, 20]. Изменение давления в реакторе после ввода пучка электронов показано на рис. 2.10.

Начальная температура газовой смеси 300 К. При начальном давлении в реакторе 110 тор (кривая 1) воздействие электронного пучка инициирует цепную реакцию окисления, которая сопровождается выделением энергии и нагревом газа, что вызывает рост давления в замкнутом реакторе. Импульсный радиолиз приводит к значительному сокращению периода индукции. На рис. 2.11 приведены осциллограммы изменения давления в замкнутом реакторе, заполненном стехиометрической смесью кислорода и водорода, в начальный период после инъекции электронного пучка.

Моменту инъекции электронного пучка ($t = 0$) соответствует выброс на осциллограмме, обусловленный электрическим сигналом в регистрирующей аппаратуре при срабатывании импульсного ускорителя. Из рис. 2.11 следует, что время задержки между моментом инъекции импульсного электронного пучка в реактор со смесью

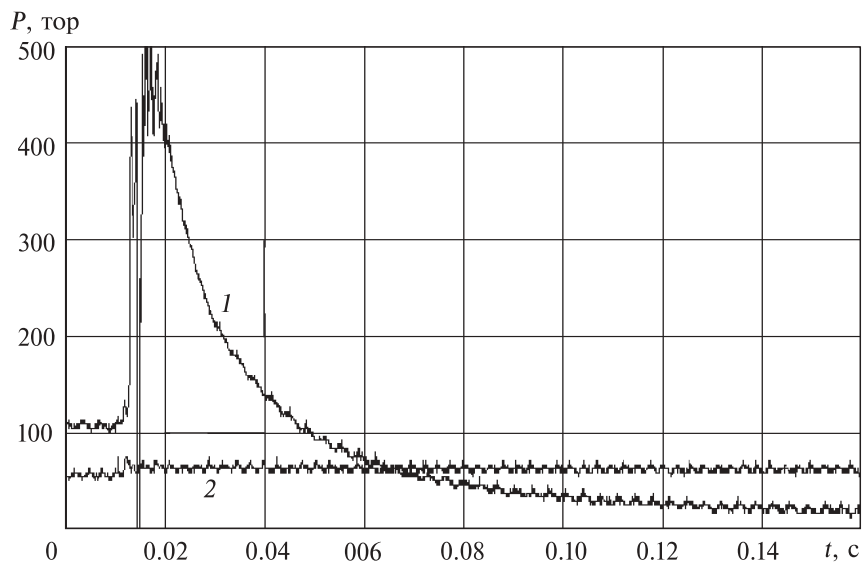


Рис. 2.10. Изменение давления в реакторе, заполненном стехиометрической смесью кислорода и водорода, после инъекции импульсного электронного пучка при воспламенении смеси (1) и при отсутствии воспламенения (2).

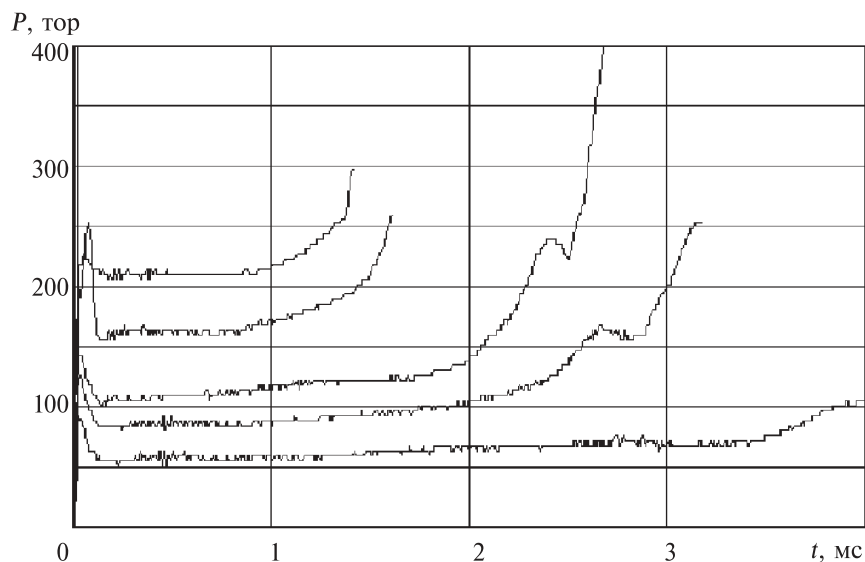


Рис. 2.11. Изменение давления (начальная часть) в реакторе, наполненном смесью $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при разных исходных давлениях смеси. Начальная температура смеси 300 К.

$2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и началом существенного увеличения давления в реакторе (период индукции) составляет единицы миллисекунд. Это существенно меньше расчетных значений периода индукции в близких условиях. Например, для энергии лазерного излучения 0.082 эВ/мол. (поглощенная доза 260 кГр) при температуре 300 К период индукции по расчетам составлял 0.2 с [4].

Аналогично процессам самовоспламенения стехиометрической смеси кислорода и водорода в равновесных условиях [3], при воздействии импульсного электронного пучка обнаружено изменение периода индукции при изменении начального давления смеси газа. На рис. 2.12 приведена зависимость периода индукции воспламенения смеси газов $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ от исходного давления реагентной смеси. Зависимость периода индукции от давления имеет форму, характерную для цепных процессов — увеличение периода индукции вблизи пределов воспламенения (см. рис. 2.2). Увеличение объема реактора снижает ингибирующее действие стенок реактора на развитие цепного процесса, что увеличивает скорость развития цепного процесса и соответственно вызывает уменьшение периода индукции (кривая 2 на рис. 2.12). Это подтверждает, что в условиях воздействия импульсного электронного пучка на

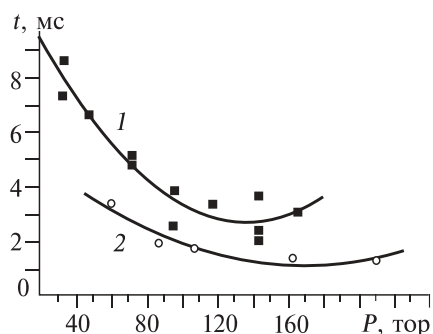


Рис. 2.12. Зависимость периода индукции от исходного давления смеси газов в реакторе для разных реакторов объемом 1.6 л (1) и 3.2 л (2).

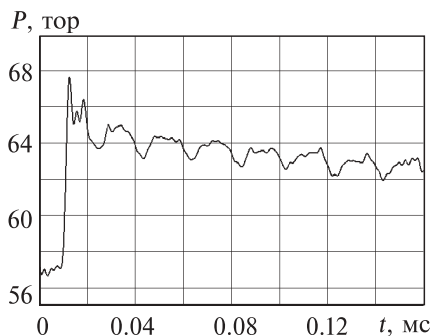


Рис. 2.13. Изменение давления в реакторе, заполненном стехиометрической смесью кислорода и водорода, после инъекции импульсного электронного пучка при отсутствии воспламенения.

стехиометрическую кислородводородную смесь окисление водорода осуществляется в цепном процессе.

Если при инъекции электронного пучка в газовой смеси не происходит химических реакций, то вся энергия электронного пучка, поглощенная газом, расходуется на его нагрев. По изменению давления в реакторе можно оценить энергию пучка электронов, поглощенную газом. На рис. 2.13 показано более подробно изменение давления в реакторе после ввода электронного пучка в случае отсутствия воспламенения (кривая 2 рис. 2.10).

Видно, что уменьшение давления в реакторе (из-за охлаждения газа) после резкого увеличения происходит достаточно медленно и быстродействия датчика давления достаточно для регистрации полного изменения давления в реакторе. Для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при инъекции электронного пучка в реактор объемом 1.6 л при отсутствии воспламенения (начальное давление газовой смеси $P_0 = 57$ тор) изменение давления составило 8 тор (см. рис. 2.13), начальная температура $T_0 = 300$ К. Этому изменению давления соответствует диссипация 6.5 Дж электронного пучка. Масса газовой смеси в реакторе при этом равна 0.057 г. Тогда поглощенная доза электронного пучка составит 114 кДж/кг, или 114 кГр. Эта верхняя граница поглощенной дозы электронного пучка, так как если электронный пучок инициирует реакцию окисления части водорода в смеси, то энергия этой экзотермической реакции даст вклад в нагрев смеси газов в реакторе.

При постоянной плотности электронного пучка на входе реактора поглощенная доза не зависит от давления смеси газов в реакторе (в области низких давлений). Это обусловлено тем, что при низких давлениях значительная часть электронов пучка проходит через весь реактор без рассеяния на молекулах газа. При повышении давления в реакторе доля энергии электронов пучка, поглощенной в газе, увеличивается. Но поглощенная доза (отношение поглощенной энергии к массе газа в реакторе) остается постоянной [19, 20]. Поэтому при иницировании воспламенения электронным пучком поглощенная доза также не превышает 114 кГр. Зависимость энергии, поглощенной в объеме реактора (заполненном азотом), от давления азота показана на рис. 2.14 (кривая 1).

Полученные значения поглощенной дозы в азоте (16.5 ± 0.5 кГр) близки к значениям, приведенным в других работах. Для ускорителя “Терек-1Р” (1.5 МэВ, 15 кА, 35 нс) поглощенная доза составляла 10.2 кГр ($3 \cdot 10^{-3}$ эВ на 1 молекулу). Использование магнитной “пробки” в конце реактора позволило повысить поглощенную дозу до 18 кГр [21]. На ускорителе, предназначенном для накачки мощных газовых лазеров (2 МэВ, 80 кА, 65 нс), поглощенная доза равнялась 18.5 кГр [22].

Для сравнения эффективности разных видов воздействия на иницирование воспламенения кислородводородной (или водород-

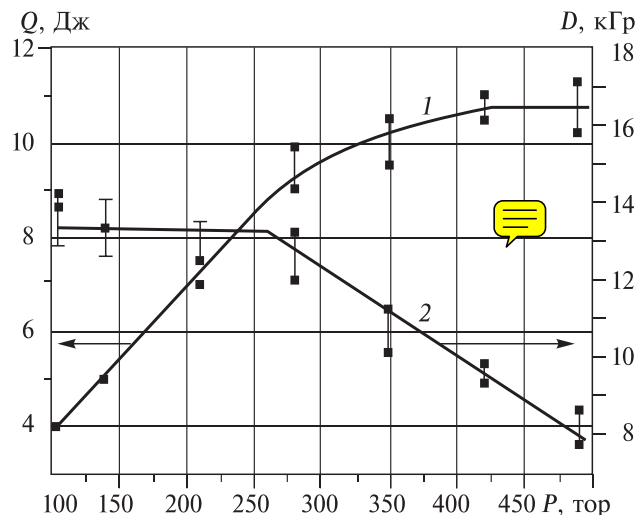


Рис. 2.14. Зависимость полной энергии электронного пучка, поглощенной азотом (1) и поглощенной дозы (2), от давления в реакторе.

воздушной) смеси значения периода индукции для близких условий приведены в табл. 2.1.

В области высоких температур, когда воспламенение кислород-водородной смеси возможно и при отсутствии внешнего воздействия, лазерное или ионизирующее излучение вызывает резкое ускорение воспламенения и сокращение периода индукции. В области низких температур внешнее воздействие с низким энерго вкладом, не превышающим единиц процентов от энергии диссоциации исходных молекул, инициирует воспламенение. Выполненный анализ теоретических и **экспериментальных данных** показывает, что в сравнимых условиях **ионизирующее излучение более эффективно для инициирования воспламенения, чем лазерное**. При температуре 400 К при воздействии лазерного излучения ($\lambda = 762$ нм) необходим энерго вклад более 0.08 эВ/мол. для инициирования воспламенения (см. рис. 2.3). При непрерывном или импульсном радиолизе воспламенение происходит при энерго вкладе ниже 0.01 эВ/мол. Импульсный радиолиз электронным пучком при этом приводит к более значительному снижению периода индукции, чем непрерывное ионизирующее излучение. При более низкой температуре и меньшем исходном давлении при воздействии импульсного электронного пучка период индукции составил 3 мс, что почти в 1000 раз меньше, чем для непрерывного излучения (см. табл. 2.1).

Таблица 2.1

Вид внешнего воздействия	Смесь газов	Давление, тор	Температура, К	Энерго-вклад, эВ/мол.	Период индукции, с	Литература
Без воздействия	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6	730	0	0.15	[3]
	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	25	730	0	0.2	[3]
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6	300	0.082	0.2	[4]
	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6	600	0.082	0.01	[4]
	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100	400	0.082	0.2	[4]
Лазер, $\lambda = 2.66$ мкм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 5\% \text{H}_2\text{O}$	7.6	300			
Импульсный разряд	5 % H_2 + воздух	76	770	0	10 ⁻⁴	[8]
	5 % H_2 + воздух	76	770	0.23	$5 \cdot 10^{-4}$	[8]
	5 % H_2 + воздух	7.6	400	2.3	0.1	[9–10]
Непрерывное ионизирующее излучение	Стехиометрическая водородно-воздушная смесь	380 0.05 МПа	400	0.003 (20 кГр)	2	[11]
Импульсный электронный пучок	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100	300	0.013 (114 кГр)	0.003	[12–15]

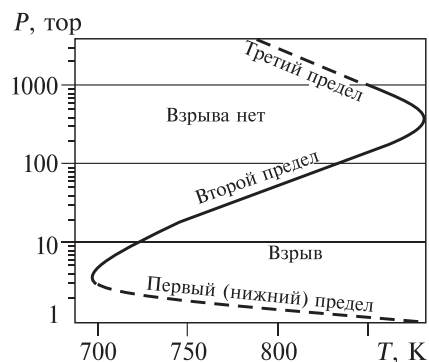
2.1.2. Исследование смещения пределов воспламенения стехиометрической кислородоводородной смеси при внешнем воздействии

Существенным недостатком (для технологического применения) цепной реакции окисления водорода является также высокая температура воспламенения, превышающая 700 К. На рис. 2.15 приведены пределы самовоспламенения кислородводородной смеси в равновесных условиях [3].

В работе [4] установлено, что возбуждение молекул O_2 резонансным лазерным излучением приводит к появлению новых каналов образования O , H и OH и снижению температуры самовоспламенения. Теоретический анализ показал, что при лазерном возбуждении ($\lambda = 762$ нм, $\tau = 1$ мс) молекул кислорода с поглощенной дозой 260 кГр (0.082 эВ/мол.) при давлении 100 тор температура самовоспламенения смеси должна снизиться до 300 К. Температуру воспламенения в первом приближении авторы определяли из равенства периода индукции и времени диффузии атомов водорода.

В работе [6] теоретически рассмотрены особенности инициирования горения смесей $H_2/O_2/H_2O$ при возбуждении асимметричных колебаний молекул воды резонансным инфракрасным лазерным излучением. Выявлено, что вследствие колебательного возбуждения молекул возникают новые интенсивные каналы образования химически активных атомов O , H и радикалов OH , что приводит к интенсификации цепного механизма горения смесей $H_2/O_2/H_2O$ и, как следствие, к уменьшению температуры воспламенения. Даже при небольшой энергии излучения, подведенной к газу (2.5 Дж/см²), температура воспламенения стехиометрической смеси H_2/O_2 , содержащей всего 5 % H_2O , может быть уменьшена до 300 К. При плотности лазерного излучения 1 Дж/см² температура воспламенения снижается до 540 К по сравнению с 750 К при отсутствии внешнего облучения.

Рис. 2.15. Пределы воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом в сферическом сосуде диаметром 7.4 см, покрытом КСl. Первый и третий пределы экстраполированы (штриховые линии) [3].



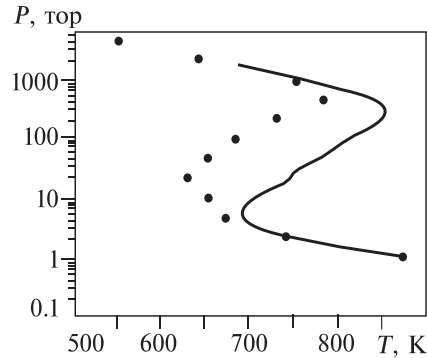
В работах [9, 10] теоретически показано, что при инициировании воспламенения водородно-воздушной смеси импульсным сильноточным разрядом в форме высокоскоростной волны ионизации при энерговкладе 810 кГр (0.1 Дж/см^3) и давлении 100 тор, предел воспламенения может быть понижен на 300–500 град (начальная температура 800–2500 К).

В работе [11] теоретически исследовано поведение водородно-воздушной смеси при воздействии на нее непрерывного ионизирующего излучения. Согласно расчетам, при начальной температуре смеси $T_0 = 300 \text{ К}$ и размере области облучения 5 см равенство периода индукции и времени диффузии атомов водорода (что рассматривается авторами как температурный предел воспламенения) достигается для давления 0.1 МПа при интенсивности излучения 0.1 кГр/с, для давления 0.03 МПа при интенсивности 10 кГр/с и для давления 0.01 МПа при 500 кГр/с.

В работе [23] методом численного моделирования изучалось влияние начальной концентрации свободных радикалов и скорости радиолиза молекулярного водорода и кислорода на смещение пределов воспламенения стехиометрической водородкислородной газовой смеси. Рассчитаны значения минимальной начальной концентрации (импульсный радиолиз) и минимальной скорости генерации (непрерывный радиолиз) атомов водорода и кислорода, с которых начинается уменьшение температуры воспламенения газовой смеси. Установлено, что наиболее чувствительной к скорости радиолиза молекулярного водорода и кислорода является температура воспламенения в области первого и второго пределов. Результаты численного моделирования [23] показали, что заметное смещение пределов воспламенения при импульсном радиолизе начинается со значения начальной мольной доли атомов водорода в смеси $[H]_0 > 10^{-4}$. Результаты расчетов пределов воспламенения при $[H]_0 = 0.002$ обнаружили, что температура воспламенения в области первого предела должна уменьшиться на 100–140 град (рис. 2.16).

Рассчитаем поглощенную дозу электронного пучка при начальной мольной доле атомов водорода (в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$) $[H]_0 = 0.002$. При радиационном выходе атомов водорода, равном 14.2 на 100 эВ [1], для наработки в 1 моле (при нормальных условиях) $0.002 N_A = 1.2 \cdot 10^{21}$ атомов водорода необходима энергия электронного пучка, равная 1352 Дж. Для массы газа в 1 моле 12.2 г поглощенная доза равна 110 кГр. Это значение поглощенной дозы электронного пучка, затраченной на разложение только молекул водорода. В смеси кислорода с водородом

Рис. 2.16. Смещение пределов воспламенения при начальной мольной доле атомов водорода. Сплошная кривая — $[H]_0 = 0$, точки — $[H]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$.



дом инжектируемый электронный пучок будет рассеиваться не только молекулами водорода, но и кислорода.

Для оценки полной поглощенной дозы учтем, что потери энергии одного электрона с кинетической энергией 0.5 МэВ в водороде равны $4,2 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{г}^{-1}$, а в кислороде $1,8 \text{ МэВ} \cdot \text{см}^2/\text{г}^{-1}$ [24]. Тогда для стехиометрической смеси кислорода и водорода потери энергии электрона с энергией 0.5 МэВ на 1 см пути за счет рассеяния на молекулах кислорода в 3.4 больше, чем при рассеянии на молекулах водорода (с учетом плотности компонентов газовой смеси). Поглощенная доза электронов пучка, необходимая для наработки относительной мольной доли атомов водорода $2 \cdot 10^{-3}$ в стехиометрической смеси водорода и кислорода будет равна 480 кГр.

В работах [12–15] представлены экспериментальные исследования по инициированию воспламенения стехиометрической кислородводородной смеси импульсным электронным пучком. Работы выполнены на высокоточном электронном ускорителе ТЭУ-500 [16–18]. Результаты экспериментальные исследования воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ импульсным электронным пучком показали, что при инжекции электронов (поглощенная доза не более 114 кГр) воспламенение смеси газов происходит уже при комнатной температуре (см. рис. 2.10). Температурное смещение первого предела воспламенения значительно превосходит расчетные значения, приведенные в работе [23] при оценке (методом численного моделирования) влияния импульсного радиолиза на смещение пределов воспламенения. При начальной мольной доле атомов водорода, равной 0.002 (поглощенная доза электронов 480 кГр), нижняя граница температуры воспламенения должна уменьшиться, согласно расчетам, на 100–140 град и составлять 600 К.

Расхождение расчетных и экспериментальных данных может быть вызвано разными условиями эксперимента. В работе [23] расчет выполнен для пирексового сферического сосуда диаметром 7.4 см. Наш реактор представляет собой цилиндрическую трубу

диаметром 9 см, изготовлен из нержавеющей стали. Первый предел воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в равновесных условиях определяется процессом обрыва цепей на стенках реактора (коэффициентом аккомодации материала стенки) [3]. Коэффициент аккомодации для пирекса ($1 \cdot 10^{-4}$) почти в 10 раз меньше коэффициента аккомодации для нержавеющей стали [25]. Поэтому при возбуждении электронным пучком смеси кислорода с водородом в реакторе из нержавеющей стали воспламенение должно происходить при более высокой относительной концентрации атомов водорода, чем в реакторе из пирекса и при более высокой поглощенной дозе, чем рассчитано в работе [23].

Возможная причина воспламенения смеси кислорода с водородом при воздействии импульсным электронным пучком — локальное зажигание в области развития неустойчивости пучка (пинчевание пучка и др.). Диссипация энергии электронного пучка в локальной области смеси газов при этом вызовет термическое зажигание и затем распространение фронта пламени по всему объему реактора. Для зажигания смеси кислорода и водорода при давлении 110 тор необходимо нагреть смесь газов до температуры выше 800 К (см. рис. 2.15). Оценим массу газовой смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, которую может нагреть электронный пучок до температуры 800 К. В наших экспериментальных условиях в газовой смеси поглощается 6.5 Дж энергии электронного пучка, что достаточно для нагрева до 800К $4.5 \cdot 10^{-4}$ моля стехиометрической смеси кислорода и водорода или 10 см^3 . Минимальному времени распространения фронта пламени соответствует зажигание в центре реактора по всей его длине. Тогда вся газовая смесь выгорит за минимальное время. При длине реактора 25 см объем 10 см^3 соответствует диаметру области зажигания 7 мм. При экспериментальных исследованиях мы измеряли диаметр электронного пучка при транспортировке вдоль реактора по отпечатку на дозиметрической пленке. При изменении давления газа в реакторе от 10 до 1000 тор диаметр пучка изменялся незначительно и составлял 5 см по всей длине реактора [26].

Оценим скорость горения стехиометрической смеси кислорода и водорода для случая локального термического зажигания. Допустим, что зажигание смеси газов происходит по оси реактора, диаметр канала зажигания значительно меньше внутреннего диаметра реактора. Тогда среднее значение скорости фронта пламени, который распространяется по радиусу, можно оценить как отношение радиуса реактора к длительности фронта скачка давления в реакторе. Экспериментально получено, что длительность фронта роста давления в

реакторе составляла 1–1.2 мс и слабо зависела от исходного давления в реакторе (см. рис. 2.10 и 2.13). Тогда для используемого реактора (с внутренним диаметром 9 см) при условии зажигания смеси газов по оси реактора скорость распространения фронта пламени в радиальном направлении должна превышать 40 м/с. В случае распространения пламени вдоль реактора скорость горения должна превышать 125 м/с (длина реактора 25 см, зажигание в центре).

Нормальная (фундаментальная) скорость распространения фронта пламени в ламинарном потоке стехиометрической смеси кислорода и водорода при давлении 760 тор и исходной температуре 300 К составляет 8.8 м/с [27]. Нормальная скорость распространения фронта пламени зависит от давления по соотношению [28]:

$$v(P) = v_0 \left(\frac{P}{P_0} \right)^m,$$

где v_0 — нормальная скорость горения при давлении P_0 .

Для быстро горящих смесей $m > 0.25$ при $v > 8$ м/с [28]. С учетом этого для реакции горения стехиометрической смеси кислорода и водорода нормальная скорость распространения фронта пламени при начальном давлении 110 тор не будет превышать 5.4 м/с. Если горение смеси газов в реакторе при инъекции импульсного электронного пучка инициируется локальным зажиганием, то скорость распространения фронта пламени должна превышать нормальную скорость горения в $7 \div 23$ раза, что маловероятно даже при учете движения газа перед фронтом пламени из-за термического расширения. Кроме того, локальное повышение давления в замкнутом реакторе должно вызвать формирование стоячих звуковых волн, которые мы регистрировали при инъекции импульсного электронного пучка в реактор с инертным газом [19, 20]. Во всех экспериментах по иницированию воспламенения смеси кислорода и водорода импульсным электронным пучком мы **не регистрировали** стоячих звуковых волн в реакторе. Поэтому окисление водорода в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка путем распространения пламени от локальной области термического зажигания по объему реактора маловероятно.

Полученные значения скорости горения значительно меньше скорости детонации в стехиометрической смеси кислорода и водорода (2.8 км/с при атмосферном давлении [27]), поэтому экспериментально регистрируемая скорость увеличения давления в реакторе не может быть объяснена развитием детонации при горении водорода.

Для сравнения эффективности влияния различных видов воздействия на смещение пределов воспламенения экспериментальные и теоретические данные для близких условий приведены в табл. 2.2.

Так же как и для периода индукции, ионизирующее воздействие более эффективно снижает пределы воспламенения, чем лазерное. При начальном давлении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ 100 тор при воздействии резонансного лазерного излучения ($\lambda = 762$ нм) с энерговкладом 0.08 эВ/мол. температурный предел воспламенения смещается до 400 К. При таком же начальном давлении при воздействии импульсного электронного пучка с энерговкладом 0.013 эВ/мол. происходит воспламенение смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при температуре ниже 300 К.

Выполненные экспериментальные исследования подтвердили основной вывод теоретического анализа — импульсное воздействие электронным пучком приводит к значительному снижению температурного предела воспламенения смеси кислорода с водородом. Однако рассчитанные теоретически численные значения поглощенной дозы импульсного электронного пучка, требуемые для смещения пределов воспламенения в область низких температур, значительно превосходят экспериментально измеренные.

Использование импульсного электронного пучка для инициирования воспламенения кислородводородной смеси позволяет создать уникальные условия для исследования процессов зарождения, раз-

Таблица 2.2

Вид внешнего воздействия	Смесь газов	Давление, тор	Энерговклад, эВ/мол.	Температура, К	Литература
Без воздействия	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6	0	710	[3]
	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	25	0	755	[3]
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6	0.017	500	[4]
	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6	0.082	300	[4]
	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100	0.082	400	[4]
Лазер, $\lambda = 2.66$ мкм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 5\% \text{H}_2\text{O}$	7.6	2.5 Дж/см ²	300	[8]
Импульсный разряд	5 % H_2 + воздух	76	0.23	770	[8]
	5 % H_2 + воздух	7.6	2.3	400	[8]
Непрерывное ионизирующее излучение	Стехиометрическая водородно-воздушная смесь	380	0.003 (20 кГр)	400	[11]
Импульсный радиолиз	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100	0.05 (460 кГр)	680	[23]
Импульсный электронный пучок	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100	0.013 (114 кГр)	300	[12–15]

вития и обрыва процесса горения. Это обусловлено тем, что длительность воздействия электронного пучка значительно меньше периода индукции, а изменение давления в исходной смеси не влияет на поглощенную дозу (в области низких давлений) при постоянной плотности электронного пучка. Кроме того, в отличие от способа изменения условий зарождения цепи путем ввода атомарного водорода в объем реактора, инициирование воспламенения кислородводородной смеси импульсным электронным пучком позволяет обеспечить высокую однородность начальной концентрации атомов и радикалов в объеме реактора (идеальное перемешивание).

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

Многие химические процессы протекают в несколько стадий, и при существовании обратной связи между ними (автокатализ, автоингибирование) возможен автоколебательный режим процесса. Хорошо изучены автоколебательные химические реакции — окисление броммалоновой кислоты броматом в водном растворе, окисление углеводородов в газовой фазе [29, 30]. При исследовании окисления углеводородов в газовой фазе обнаружено явление вспышек холодного пламени. В ходе реакции окисления пропилена [29] на плавный рост давления в определенные моменты времени накладываются резкие пики, обусловленные повышением температуры в момент вспышки холодного пламени (рис. 2.17).

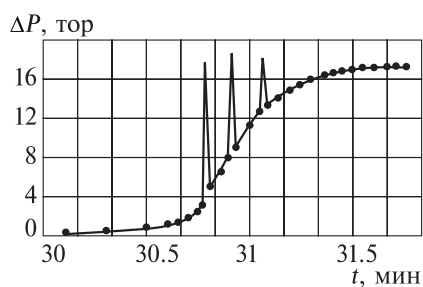


Рис. 2.17. Кинетика изменения давления в реакции медленного окисления пропилена кислородом. Начальное давление смеси 320 тор; температура 600 К. Три пика на кривой соответствуют трем последовательным пламенам [29].

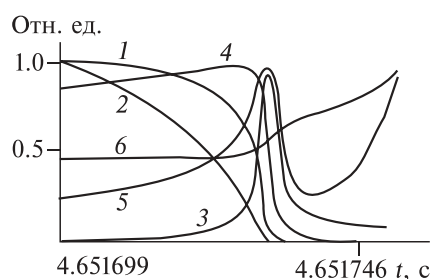


Рис. 2.18. Рассчитанные кинетические кривые (1–5) и зависимость температуры от времени реакции (6) в условиях самовоспламенения метаноокислородных смесей при высоком давлении [32].

Установлено, что в результате самоускорения в ходе реакции наступает такой момент, когда выделяемое реакцией тепло не успевает отводиться к стенкам реакционного сосуда. Температура резко возрастает, что приводит к увеличению скорости разветвляющего процесса $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO} + \text{OH}$ и соответственно к увеличению концентрации радикалов, в результате чего вспыхивает холодное пламя. Однако рост температуры вызывает замедление образования гидроперекисей как вследствие смещения влево равновесия $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}$, так и вследствие того, что скорости других реакций радикала R (в частности, реакции $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{олефин} + \text{HO}_2$) начинают расти быстрее скорости образования гидроперекиси. Это способствует уменьшению суммарной скорости реакции, что находит отражение в отрицательном температурном коэффициенте, и к потуханию холодного пламени.

В монографии [31] приведен обзор результатов исследования окисления метана. При окислении метана (смесь $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$) в статических условиях при температуре около 800 К и давлении 800 тор обнаружено возникновение пиков на кривой прироста давления. Эти пики — осцилляции — сопровождалось голубым свечением, которое, правда, не всегда удавалось наблюдать. Интенсивность холодных пламен была тем больше, чем больше давление смеси. В работе были определены области холодных пламен, медленного окисления и горячего воспламенения.

При теоретическом анализе **воспламенения** метановоздушной смеси [32] показано развитие холоднопламенного процесса (изменения температуры) продолжительностью 10 мкс. Результаты моделирования приведены на рис. 2.18.

Возникновение автоколебаний возможно также при развитии цепного процесса в неизотермических условиях с отрицательным температурным коэффициентом реакций продолжения цепи. В работе [33] для нестационарно протекающей цепной реакции разработана теория цепочно-теплого взрыва, термокинетических автоколебаний и других термокинетических явлений для цепных реакций любой сложности.

При проведении экспериментальных исследований процесса газофазного окисления водорода ранее не было обнаружено автоколебательных процессов. Это может быть связано с тем, что важным условием экспериментального наблюдения колебательного характера развития процесса является однородность условий во всем объеме реактора, так как при неоднородном воспламенении и горении смеси давление в реакторе (или другой интегральный параметр) будет давать усредненную картину развития процесса.

Возбуждение газовой смеси кислорода с водородом импульсным электронным пучком позволяет создать уникальные условия для изучения процесса горения. Длительность воздействия (60 нс) значительно меньше периода индукции, а незначительное поглощение энергии пучка молекулами смеси (не более 10 %) обеспечивает однородное возбуждение. Кроме того, возбуждение электронным ударом позволяет значительно снизить температуру воспламенения и проводить исследования с газовой смесью, однородной по составу во всем объеме реактора (идеальное перемешивание). Выполненные исследования процесса окисления водорода при возбуждении стехиометрической смеси кислорода и водорода импульсным электронным пучком показали, что в этих условиях процесс горения водорода имеет ряд особенностей. Воспламенение смеси происходит при комнатной температуре, что указывает на значительное смещение пределов воспламенения. Кроме того, процесс горения носит колебательный характер.

На рис. 2.19 показана характерная временная зависимость давления в замкнутом реакторе, заполненном газовой смесью $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, после инжекции импульсного электронного пучка. Параметры электронного пучка: энергия электронов 450 кэВ, длительность импульса на полувывсоте 60 нс, энергия в импульсе 100 Дж, диаметр пучка 5 см. Электронный пучок инжектировался с торца в замкнутый реактор — цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 9 см и объемом 1.6 л. Давление в реакторе контролировали малоинерционным дифференциальным датчиком давления [19, 20].

Колебательный характер изменения давления в реакторе при окислении водорода наблюдался при разных исходных давлениях стехиометрической смеси кислорода и водорода (рис. 2.20).

Возможная причина колебательного изменения давления в замкнутом реакторе при горении кислородводородной смеси — формирование стоячих акустических волн при импульсном выделении энергии. В работе [19] показано, что неоднородный нагрев газа импульсным электронным пучком инициирует образование

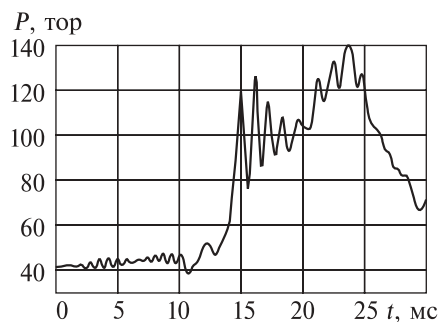


Рис. 2.19. Изменение давления в замкнутом реакторе объемом 1.6 л, заполненном стехиометрической смесью кислорода и водорода, после инжекции электронного пучка.

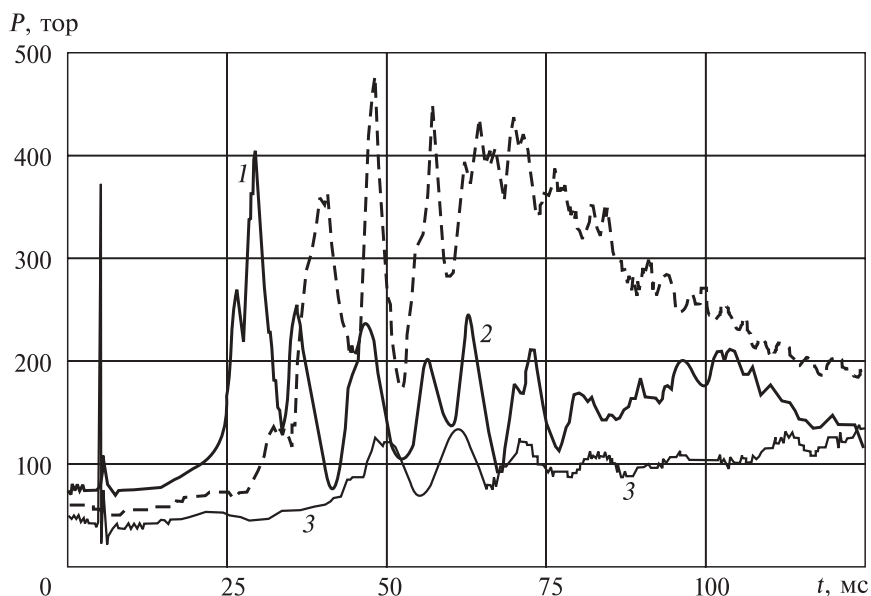


Рис. 2.20. Изменение давления в реакторе объемом 1.6 л после инъекции электронного пучка при разных исходных давлениях смеси $2H_2 + O_2$:
1 — 78 тор; 2 — 63 тор; 3 — 43 тор.

акустических колебаний. Частота стоячих звуковых волн в замкнутом реакторе, заполненном смесью газов, равна (основной тон) [19]:

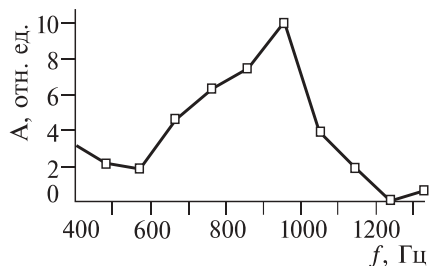
$$f_{\text{зв}} = \frac{\sqrt{RT} \sqrt{\sum \gamma_i \cdot P_i}}{2l \sqrt{\sum \mu_i \cdot P_i}},$$

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

Для стехиометрической смеси кислорода и водорода в реакторе длиной 23 см частота продольных звуковых волн равна 1170 Гц. В случае отсутствия фазовых превращений (конденсации паров воды в данном случае) в газовой смеси частота звуковых волн не будет меняться при изменении давления [19, 34, 35].

Средняя частота спектра, полученного фурье-преобразованием осциллограммы изменения давления в реакторе при окислении водорода (в области колебаний рис. 2.19), составила 950 Гц (рис. 2.21), что ниже расчетных значений.

Рис. 2.21. Спектр частот колебаний давления в реакторе.



Кроме того, выполненные эксперименты показали, что при увеличении длины реактора частота этих колебаний не меняется, в то время как частота акустических волн должна уменьшиться. На рис. 2.22 приведены осциллограммы изменения давления в реакторах разной длины.

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

Воспламенение **кислородоводородной** смеси при воздействии импульсным электронным пучком происходит неизотермически, поэтому с ростом температуры в реакторе условия развития цепного процесса окисления водорода могут нарушиться. Не рассматривая конкретный механизм обрыва цепи с ростом температуры и давления в реакторе, допустим, что каждой первой точке перегиба соответствует выход условий горения смеси водорода и кислорода на второй пре-

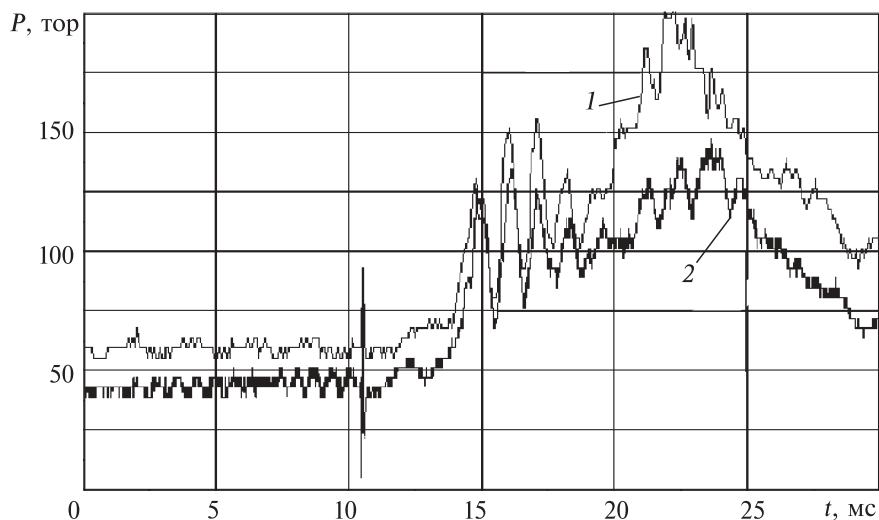


Рис. 2.22. Изменение давления при воспламенении стехиометрической смеси кислорода и водорода в реакторах длиной 23 см (1) и 46 см (2).

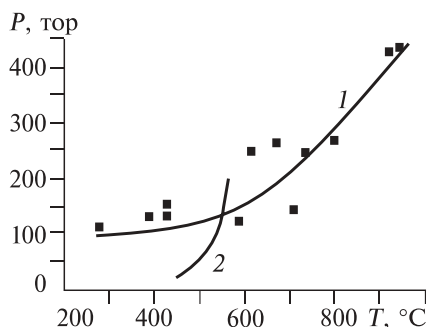


Рис. 2.23. Зависимость давления в реакторе от температуры для первой точки перегиба (1). Кривая 2 — второй предел воспламенения для стехиометрической смеси кислорода и водорода [3].

дел воспламенения [3]. Вторая и следующие точки перегиба также будут соответствовать выходу горения на второй предел, но при этом необходимо учитывать ингибирующее влияние молекул воды.

Из уравнения состояния для идеального газа для каждой точки перегиба рассчитаем температуру в реакторе по формуле

$$T_1 = T_0 + \frac{T_0}{P_0}(P_1 - P_0),$$

где T_0 и P_0 — соответственно температура и давление смеси в реакторе перед инжекцией пучка; P_1 — давление в реакторе, соответствующее первой точке перегиба.

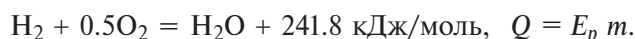
Для значений P_1 и T_1 , соответствующих разному начальному давлению P_0 в реакторе перед воздействием электронного пучка, построим зависимость $P_1(T_1)$, которая показана на рис. 2.23.

При использовании уравнения состояния идеального газа для расчета температуры в первой точке перегиба необходимо учитывать уменьшение числа молекул в замкнутом реакторе из-за протекания химической реакции окисления. Оценим, какая часть молекул водорода успела вступить в реакцию к моменту первого срыва процесса окисления. При условии, что нагрев газа в реакторе происходит адиабатически, энергия экзотермической реакции окисления расходуется только на нагрев образовавшихся паров воды и оставшихся молекул водорода и кислорода.

Для первой точки перегиба $P_1 = 120$ тор,

$$\Delta T = \frac{T_0}{P_0}(P_1 - P_0) = 557 \text{ град.}$$

Энергия, которая выделилась при образовании m молей воды в реакции:



Эта энергия расходуется на нагрев остатка смеси кислорода и водорода с молярной массой $m_0 = 1.5 \cdot m$, где m_0 — исходная масса смеси газов в реакторе:

$$m_0 = \frac{42}{760} \cdot \frac{1.6}{22.4} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Теплоемкости водорода и кислорода примерно равны: $C_1 = 29$ Дж/(моль·град), теплоемкость паров воды $C_2 = 24$ Дж/(моль·град), тогда

$$Q = E_p \cdot m = C_1(m_0 - 1.5m) \Delta T + C_2 \cdot m \cdot \Delta T.$$

Отсюда

$$m = \frac{C_1 \cdot m_0 \cdot \Delta T}{E_p + C_1 \cdot 1.5 \Delta T - C_2 \cdot \Delta T} = 0.25 \text{ ммоль.}$$

Эта величина составляет от исходной массы газа $m/m_0 = 2.5 \cdot 10^{-4} / (4 \cdot 10^{-3}) = 6.3 \%$.

Для значений кривой рис. 2.19 ($P_0 = 42$ тор, $P_1 = 120$ тор) масса молекул воды, образовавшихся к моменту первого перегиба, не превышает 6.3 % исходной массы газов в реакторе. Поэтому погрешностью из-за химических превращений в реакторе при расчете температуры по уравнению состояния можно пренебречь.

Значения термодинамических параметров (температуры и давления) в реакторе, соответствующие первому срыву цепного процесса окисления водорода, отличаются от значений второго предела воспламенения (кривая 2 на рис. 2.23), полученных при анализе равновесных процессов окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом [3]. Это может быть вызвано изменением условий обрыва цепей процесса окисления водорода при воздействии импульсного электронного пучка. Но общий характер зависимости давления от температуры в первой точке перегиба аналогичен зависимости второго предела воспламенения, полученной для сферического сосуда диаметром 7,4 см, покрытом КС1 [3].

Анализ возможных механизмов автоколебаний процесса окисления водорода в стехиометрической газовой смеси с кислородом при возбуждении импульсным электронным пучком показал, что колебания давления обусловлены неизотермическим характером протекающего цепного процесса и нарушением развития цепи с ростом температуры. Дальнейшие исследования помогут выявить конкретные химические реакции, вызывающие обрыв воспламенения и колебательный характер окисления водорода. Обнаруженный эффект

позволяет при использовании цепной реакции окисления водорода в технологическом процессе значительно снизить требования к механической прочности плазмохимического реактора.

2.1.4. Исследование выгорания стехиометрической кислородоводородной смеси

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

Исходный состав и изменение химического состава смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка измеряли масс-спектрометром MX-7403. Выходной сигнал масс-спектрометра передавался на компьютер через АЦП с гальванической развязкой. Изменение содержания компонентов газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика. На рис. 2.24 приведены масс-спектрограммы исходной стехиометрической смеси кислорода и водорода и смеси газов после инъекции электронного пучка.

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

На рис. 2.24, б показан масс-спектр смеси кислорода и водорода в области регистрации ионов водорода (H_2^+).

После воспламенения концентрация водорода составила **0.4 5%** от исходной. Оценку степени выгорания исходной смеси по пику молекулярного кислорода ($m/e = 32$) затруднял большой уровень фона. Концентрация кислорода составила 6.2 % от исходной, если не учитывать фон. Пик азота также обусловлен фоном. После воспламенения $[\text{N}_2] = 73 \%$, $[\text{O}_2] = 27 \%$, что соответствует содержанию азота и кислорода в воздухе.

2.1.5. Исследование конденсации паров воды

При полном выгорании стехиометрической смеси водорода с кислородом в замкнутом реакторе, согласно реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, из трех молекул исходной газовой смеси водорода с кислородом образуются две молекулы воды, что должно привести (после охлаждения до исходной температуры) к уменьшению давления в 1.5 раза. Экспе-

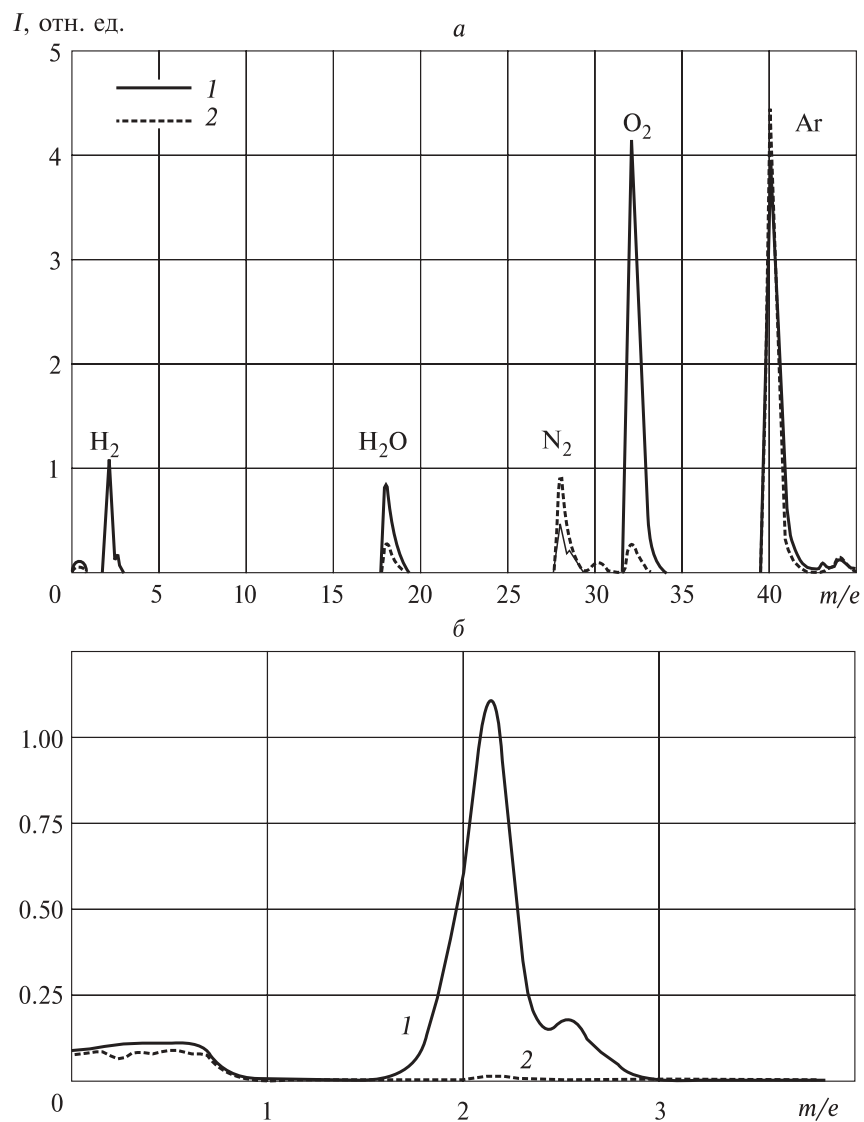


Рис. 2.24. Масс-спектры исходной смеси газов в реакторе (1) и после инъекции импульсного электронного пучка (2).

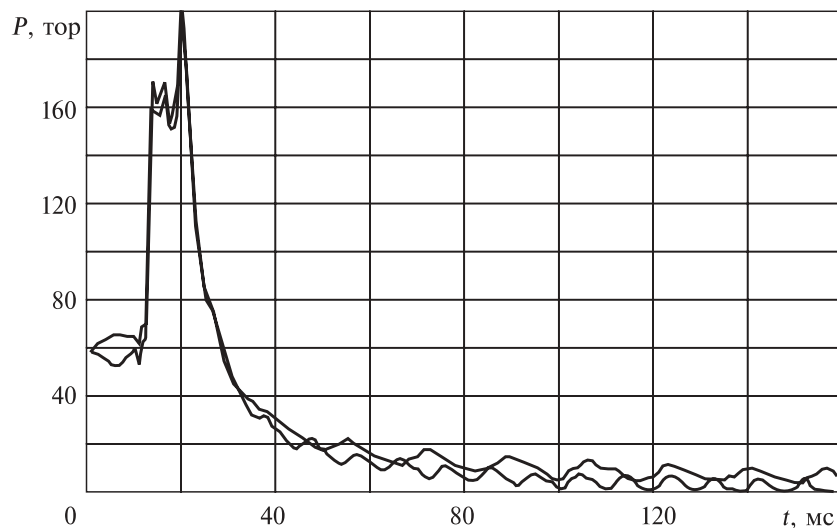
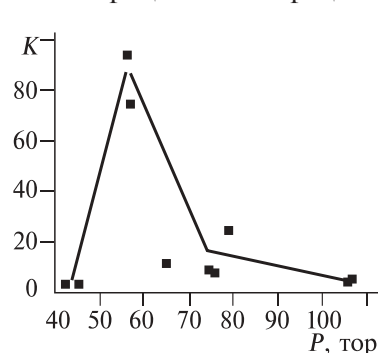


Рис. 2.25. Изменение давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в реакторе объемом 1.6 л при инициировании воспламенения импульсным электронным пучком (две осциллограммы).

риментально получено, что при инициировании воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом импульсным электронным пучком в замкнутом реакторе давление снижалось более чем в 6 раз. На рис. 2.25 показаны осциллограммы изменения давления в реакторе после выгорания смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

На рис. 2.26 приведена зависимость степени снижения давления (после окончания процесса окисления) от исходного давления смеси газов в реакторе.

Это может быть обусловлено конденсацией молекул воды аналогично процессам генерации аэрозоля из ненасыщенных паров органических соединений в плазме коронно-стримерного разряда [36, 37].



Дополнительным подтверждением конденсации молекул воды после окисления водорода в наших условиях является уменьшение пика

Рис. 2.26. Зависимость отношения исходного давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в реакторе объемом 1.6 л к давлению после выгорания от исходного давления в реакторе.

масс-спектра H_2O ($m/e = 40$, см. рис. 2.24, а) по сравнению даже с фоновым начальным значением.

Итак, можно сделать следующие выводы.

Выполненные экспериментальные исследования подтвердили основной вывод теоретического анализа — импульсное воздействие электронным пучком приводит к значительному снижению температурного предела воспламенения смеси кислорода с водородом и сокращению периода индукции. Но рассчитанные теоретически численные значения поглощенной дозы импульсного электронного пучка, требуемые для смещения пределов воспламенения в область низких температур, значительно превосходят экспериментально измеренные значения. При давлении 100 тор и поглощенной дозе электронов 480 кГр нижняя граница температуры воспламенения должна уменьшиться, согласно расчетам [23], на 100–140 град и составлять 600 К. Результаты исследования воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ импульсным электронным пучком подтвердили, что при инжекции электронов (поглощенная доза не более 114 кГр) воспламенение смеси газов происходит уже при комнатной температуре.

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

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

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

2.2. Радиационно-термический крекинг метана

Многочисленные исследования разложения углеводородов при нагревании показали, что процесс реализуется как цепной (термический крекинг). Реакции термического крекинга нормальных алканов протекают при высоких температурах, для паров гептана, на-

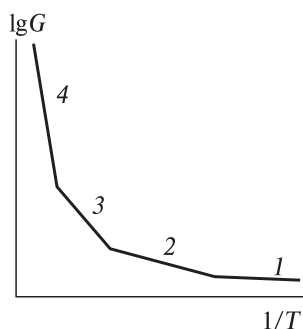


Рис. 2.27. Влияние температуры на выходы радиационного разложения углеводородов. Температурные области: 1 — радиационная; 2 — радиационно-термическая; 3 — терморadiационная; 4 — термическая [39].

пример, 800–900 К [38]. По цепной теории крекинга этот процесс состоит из трех стадий:

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

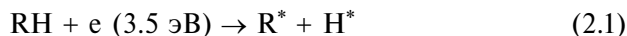
2) продолжение цепи, которое состоит из взаимодействия свободных радикалов с исходными молекулами с образованием молекулы стабильного продукта реакции и нового радикала;

3) обрыв цепи.

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

При низких температурах, когда в отсутствие излучения термическое инициирование реакции не происходит, при радиационном облучении возникают активные центры — свободные радикалы, которые могут начать цепную реакцию крекинга углеводородов. Взаимодействие радикалов, содержащих малое число атомов углерода, с исходным углеводородом — ярко выраженный цепной процесс, инициирование которого осуществляется радикалами, образованными за счет излучения. Такая цепная реакция будет проходить при температуре на 150–200 град ниже температуры обычного термического процесса с той же скоростью, поскольку излучение облегчило наиболее энергоемкую стадию — термическое инициирование реакции. В работе [39] выделено 4 температурные области радиационно-термического крекинга, представленные на рис. 2.27.

Первая область — радиационная, в которой радикалы генерируются только радиацией



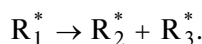
и не протекает реакция термического продолжения цепи



В этой области процесс нецепной и энергия активации составляет всего 0.04 эВ/мол., характеризуя суммарный процесс радиолиза.

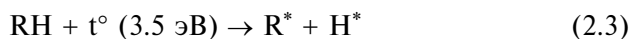
Вторая область — радиационно-термическая. В данном интервале температур становится возможной реакция (2.2) и процесс переходит в цепной с энергией активации 0.87 эВ/мол., характеризующей реакцию (2.2).

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



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

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



превышает скорость генерации за счет радиационного излучения по реакции (2.1). Энергия активации в этой области температур определяется чисто термическим процессом и равна 3.5 эВ. Скорость цепного процесса зависит от скорости генерации радикалов, которая в свою очередь зависит от мощности дозы. Закономерности влияния температуры и мощности дозы на развитие цепного процесса рассмотрены в монографии [39] на примере радиационного окисления углеводородов.

На основе анализа экспериментальных данных о радиолизе жидких углеводородов парафинового ряда получено [39]:

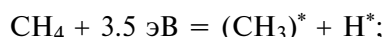
1. Выход реакции образования радикалов при γ -радиолизе и температуре 300 К составляет 7–10 радикалов. Считая среднее значение энергии связи 3,5 эВ, легко видеть, что на химическую реакцию расходуется не более 30 % поглощенной энергии ионизирующего излучения, а остальная энергия тем или иным способом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

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

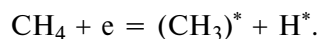
3. С повышением температуры выше 600 К радиационно-химические выходы резко возрастают, достигая $1,5 \cdot 10^4$ молекул/100 эВ

при 600 К против 10 молекул/100 эВ при 300 К, причем состав продуктов приближается к составу продуктов термического крекинга.

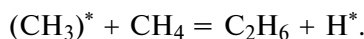
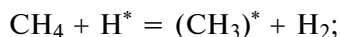
Цепной процесс разложения метана (радиационно-термический крекинг) можно описать следующими основными уравнениями [40]: зарождение цепи при термическом воздействии



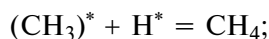
зарождение цепи при радиационном воздействии



Продолжение цепи:



Обрыв цепи:



В работах [41, 42] представлены экспериментальные данные по исследованию плазменного катализа при конверсии метана в углерод и водород и предложен его механизм. Предварительно нагретый до 700–1100 К метан обрабатывался в течение короткого времени импульсным микроволновым разрядом ((частота 9 ГГц, мощность в импульсе до 100 кВт, длительность импульса 1 мкс, частота повторения импульсов 1 кГц), что вызывало резкое увеличение степени его конверсии. Показано, что данный эффект не может быть объяснен термическим действием разряда и роль плазмы заключается в генерации активных частиц, ускоряющих процесс конверсии. На рис. 2.28 приведены экспериментальные зависимости степени конверсии метана в плазме СВЧ-разряда от температуры.

Энергозатраты СВЧ-разряда на разложение метана приведены на рис. 2.29.

Важно отметить, что продукты плазменного пиролиза (H_2 и нанодисперсный графит) существенно отличались от продуктов пиролиза CH_4 в равновесных условиях (ацетилен, этилен и этан).

В работах [43–45] рассмотрен способ ускорения цепного процесса пиролиза углеводородов путем введения активных радикалов атомарного водорода в реакционную среду из плазменного источника — дугового плазматрона (напряжение 30–70 В, ток 50–150 А, мощность,

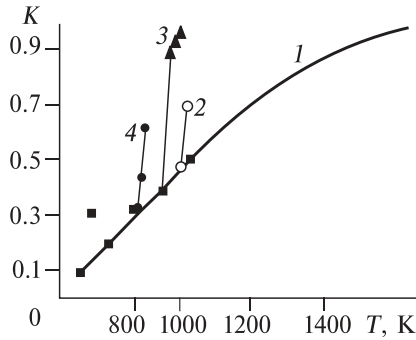


Рис. 2.28. Зависимость степени конверсии метана от температуры: 1 — разложение метана без воздействия плазмы; 2–4 — воздействие плазмы на газ, предварительно нагретый до 950, 850 и 750 К соответственно [41, 42].

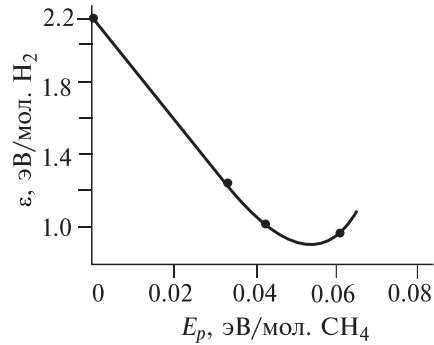
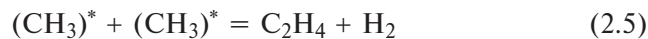


Рис. 2.29. Зависимость энергозатрат на получение молекулы водорода от вложенной плазменной энергии [41, 42].

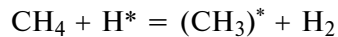
вложенная в газ-носитель 1,8–2 кВт). Давление в реакторе 9.3 кПа. Схема экспериментального стенда представлена на рис. 2.30. Показано, что при температуре в центральной области разряда 2300 К основным процессом является разложение метана по реакции



с последующим рекомбинацией радикалов в этилен по реакции



и далее распад этилена в ацетилен. Доля цепных процессов типа



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

При температуре, соответствующей периферии разряда (1730 К), радикально цепные механизмы играют гораздо большую роль. В данном случае цепной процесс конверсии метана в этилен также идет по реакциям (2.6). Скорость переработки метана этой цепью сопоставима со скоростью термического разложения метана в реакции (2.4). Длина цепи реакций цепного распада метана составляет 1,5–2. Основной радикал, присутствующий в реакционной среде, — $(\text{CH}_3)^*$. Это связано с тем, что равновесие реакций обмена

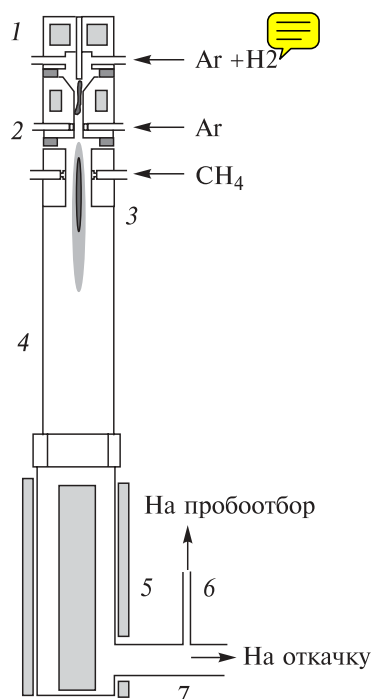


Рис. 2.30. Схема установки для пиролиза метана, стимулированного вводом водородных радикалов:

1 — дуговой плазматрон; 2 — дополнительный смеситель; 3 — основной смеситель; 4 — реакционный объем; 5 — холодильник; 6 — пробоотбор; 7 — откачка.

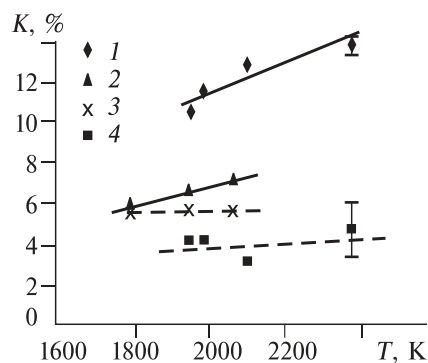


Рис. 2.31. Температурная зависимость степени конверсии метана в углеводороды (1, 2) и сажу (3, 4) для струи теплоносителя с радикалами водорода (1, 3) и без них (2, 4) [43–45].

$\text{CH}_4 + \text{H}^* \leftrightarrow (\text{CH}_3)^* + \text{H}_2$ смещено в сторону образования $(\text{CH}_3)^*$. Длина цепи реакций обмена составляет примерно 10.

Результаты экспериментов показали, что при наличии в плазменной струе атомов водорода процесс конверсии метана в углеводороды C_2 (такие, как этан, этилен и ацетилен) идет более ускоренно (в 2 раза при энергокладе 2 эВ на молекулу метана). Различия пиролиза, стимулированного добавкой атомарного водорода, и

процесса чисто термического пиролиза в аргоновой струе теплоносителя более заметны при большем расходе метана и соответственно более низких энергокладах. При больших энергокладах воздействие аргоновой и водородной струй сравниваются. На рис. 2.31 показаны зависимости степени конверсии метана от температуры. Отмечено, что эффективность воздействия внешних радикалов на процесс пиролиза в значительной степени обусловлена тем, что процесс пиролиза идет по радикально-цепному механизму.

При введении атомарного водорода полные энергозатраты на разложение метана (на сажу и углеводороды C_2) уменьшились (с

учетом степени конверсии) с 15 до 11 эВ/**молекулу**. При пиролизе в области высоких температур (малый расход метана) энергозатраты составили примерно 15 эВ/мол. при наличии атомов водорода и в случае их отсутствия. Снижение энергозатрат на конверсию метана при введении атомарного водорода примерно равно энергии диссоциации молекулы водорода, поэтому эффект неравновесности, реализуемый при введении атомарного водорода в нагретый метан, не дал заметного выигрыша по энергозатратам на разложение метана.

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

2.3. Исследование цепного процесса окисления метана при внешнем воздействии

Известно, что окисление углеводородов представляет собой цепной вырожденно-разветвленный процесс [31, 32]. Наиболее энергоемким звеном является образование первичного радикала, т.е. инициирование цепи. В равновесных условиях инициирование цепного процесса происходит в результате термического распада валентно-насыщенной молекулы или при взаимодействии двух валентно-насыщенных молекул. Остальные звенья цепи осуществляются с участием свободных радикалов, что значительно снижает их энергию активации по сравнению с молекулярными реакциями.

Таким образом, низкотемпературная граница области окисления углеводородов должна рассматриваться как граница минимальных температур, при которых в данных условиях давления, состава смеси, состояния поверхности реактора еще может происходить инициирование цепной реакции окисления. Дальнейшее снижение температуры приведет к практической ликвидации реакции инициирования и именно по этой причине, — к исчезновению всей остальной части цепи. Другими словами, можно предполагать [31], что под нижним температурным пределом области окисления звенья цепи,

представляющие собой ее развитие, прекращаются не по причине недостаточной температуры, а только в результате подавления первичного акта инициирования цепи. Отсюда естественно предположить, что в случае, если бы удалось осуществить инициирование свободных радикалов при температуре ниже, чем температура на нижней границе области медленного окисления, то и дальнейшее окислительное превращение углеводорода могло бы получить свое продолжение даже в этих условиях.

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

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

- 1) распад $R \rightarrow$ продукты разложения, энергия активации 1.1–1.7 эВ/мол.
- 2) окисление $R + O_2 \rightarrow RO_2$, энергия активации 0.02–0.09 эВ/мол.

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

Вторым следствием снижения температуры реакции является образование значительных количеств перекисей в результате дальнейшего превращения перекисного радикала RO_2 двумя конкурирующими путями — его дальнейшим распадом с образованием альдегидов и спиртов и его взаимодействием с исходным углеводородом с образованием алкилгидроперекиси. Энергия активации разложения составляет около 0.8–0.9 эВ/мол. Энергия активации бимолекулярного взаимодействия RO_2 с углеводородом (с образованием алкилгидроперекиси) не превышает 0.2–0.3 эВ/мол. Отсюда для смеси

состава 150 тор RH + 150 тор O₂ и при температуре 450 К отношение скорости реакции распада RO₂ к реакции образования алкилгидроперекиси составит 0.53. В случае проведения окисления при 400 К это отношение уже равно 0,043. Таким образом, снижение температуры окисления должно способствовать преимущественному образованию алкилгидроперекиси и соответственному уменьшению выхода альдегидов и спиртов, являющихся, согласно принятому механизму, продуктами распада радикала RO₂.

Можно также предполагать, что при низкой температуре окисления образующийся алкилгидропероксид будет в подавляющей своей части переоксидом изо-, а не нормального строения. Разница в энергиях разрыва первичной и вторичной С-Н-связей составляет около 0.17 эВ/мол. Как указывалось ранее, такое различие приведет к тому, что при низких температурах в основном будет происходить отрыв атома водорода из группы СН₂ (а не СН₃) углеводорода и образующийся пероксид будет иметь изомерное строение.

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

2.3.1. Окисление метана в равновесных условиях при низком давлении

Процесс окисления метана в равновесных условиях достаточно хорошо изучен и описан в монографиях В.Я. Штерна [31] и В.С. Арутюнова [32]. Экспериментальные исследования показали, что при низком давлении (ниже 10 атм) исходной смеси СН₄ + О₂ процесс окисления протекает очень медленно. На рис. 2.32 приведена зависимость времени реакции окисления метана от давления [32].

На основе имеющегося в литературе экспериментального материала по окислению метана Н.Н. Семенов [46] в 1958 г. предложил следующую радикально-цепную схему этого процесса в области низких давлений:



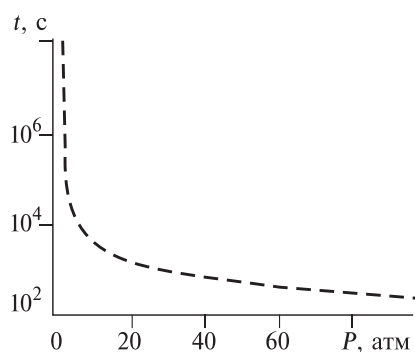


Рис. 2.32. Зависимость времени реакции окисления метана от давления смеси при температуре 650 К [32].

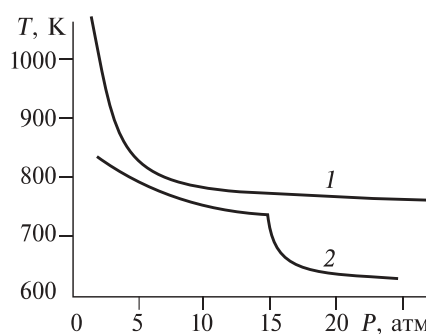


Рис. 2.33. Области самовоспламенения и холодных пламен смесей углеводородов с воздухом.
1 — 13 % CH₄; 2 — 10 % C₂H₆ [32].

1. $\text{CH}_3^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{OH}^*$;
2. $\text{OH}^* + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{H}_2\text{O}$;
- 2'. $\text{OH}^* + \text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}^*$;
3. $\text{HCHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}^* + \text{HO}_2^*$; $Q = -1.4$ эВ/мол.
4. $\text{HCO}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$;
5. $\text{CH}_4 + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3^*$;
- 5'. $\text{HCHO} + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}^*$;
6. $\text{OH} \rightarrow \text{стенка} \rightarrow \text{обрыв}$.

На рис. 2.33 показана область самовоспламенения метановоздушной смеси в равновесных условиях [32]. Видно, что цепной процесс окисления метана происходит при температуре выше 800 К.

На рис. 2.34 и 2.35 приведены кинетические кривые накопления продуктов окисления метана [31].

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

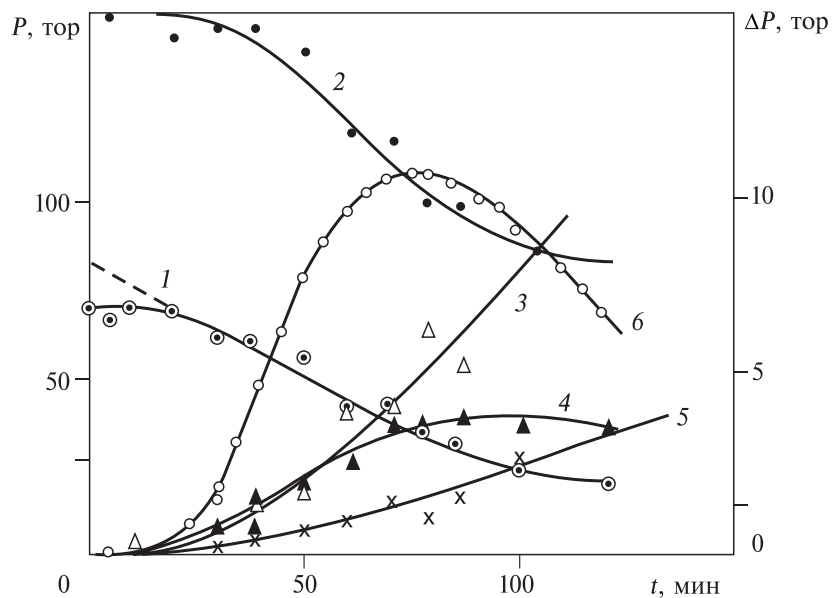


Рис. 2.34. Кинетика окисления метана по изменению общего давления, расходованию исходных и накоплению конечных продуктов реакции [31]. Смесь $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$; $P_{\text{нач}} = 235$ тор; $T = 723$ К; 1 — CH_4 ; 2 — O_2 ; 3 — H_2O ; 4 — CO ; 5 — CO_2 ; 6 — ΔP .

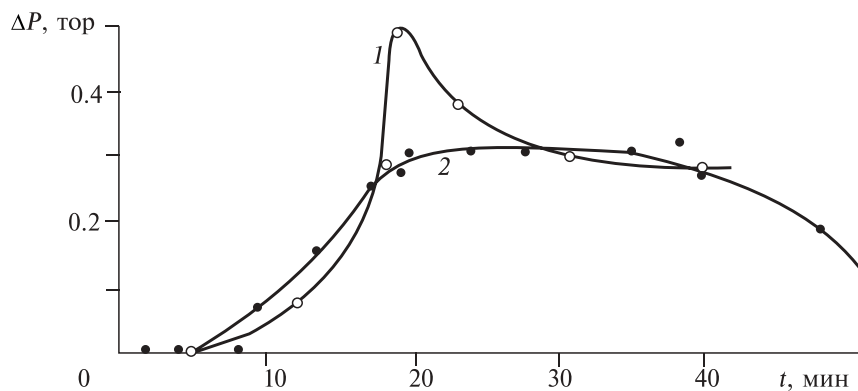


Рис. 2.35. Кинетика накопления формальдегида и перекиси водорода при окислении метана [31]. Смесь $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$; $P_{\text{нач}} = 235$ тор; $T = 723$ К; 1 — перекись; 2 — формальдегид.

в равновесных условиях при низкой температуре характеризуется низкой степенью конверсии. Процесс окисления прекращается задолго до полной выработки исходных продуктов (см. рис. 2.34, кривые 1 и 2).

2.3.2. Иницирование окисления метана внешним воздействием

В монографии [31] выполнен обзор работ по фотохимическому сенсibilизированному ртутью и бромом окислению углеводородов. При комнатной температуре наиболее подробно исследовалось фотохимическое окисление пропана. Основным продуктом окисления был гидропероксид изопропила (см. рис. 2.36). Определен квантовый выход реакции. Он вычислялся как отношение количества образовавшихся за единицу времени молекул гидроперекиси изопропила к числу квантов света, поглощенных за это время системой. Оказалось, что нижний предел квантового выхода равен двум, т.е. длина цепи окисления пропана в изученных условиях очень мала. Во всех опытах, проведенных при комнатной температуре, не больше 0.5 % пропана вступало в реакцию окисления.

Изучение фотохимического окисления метана и этана А.Б. Налбандян и Н.В. Фок проводили как при комнатной, так и при повышенных температурах. Установлено, что при комнатной температуре главными продуктами являются соответствующие гидропероксиды. С повышением температуры, наряду с пероксидами, появляются и альдегиды. Начиная с 500 К выход пероксидов падает, а выход альде-

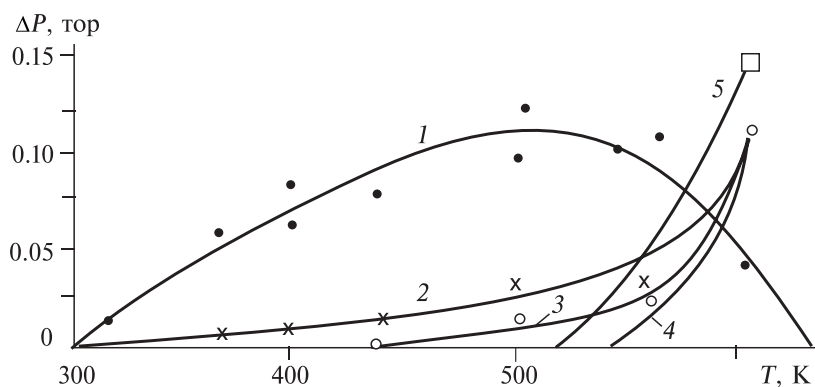


Рис. 2.36. Зависимость выхода продуктов фотохимического сенсibilизированного ртутью окисления пропана от температуры [47].

Время контакта 30 с. 1 — пероксид; 2 — ацетальдегид; 3 — формальдегид; 4 — ацетон; 5 — СО.

гидов продолжает расти и при 600 К главными продуктами становятся альдегиды, СО и СО₂. Кинетические кривые образования пероксидов и альдегидов аналогичны кривым, полученным при окислении пропана.

Исследование фотохимического окисления углеводородов при низком давлении показало:

— облегчение инициирования действительно делает возможным окисление при низких температурах, вплоть до комнатной температуры;

— основным продуктом низкотемпературного окисления является соответствующий алкилгидропероксид;

— степень конверсии очень низкая, процесс окисления идет медленно.

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

Около 30 лет тому назад S.C. Lind облучил α -частицами кислородные смеси метана, этана, пропана и бутана. При этом в случае метана были получены только СО₂ и Н₂О. В тот же период J. Mc. Lennon и T. Glass изучали действие быстрых электронов на окисление метана (смеси СН₄ + О₂ и 3СН₄ + О₂; $T = 320$ К; $P_{\text{нач}} = 100\text{--}200$ тор). Были найдены СО, СО₂, Н₂, Н₂О и небольшие количества НСООН.

В 1958 г. окисление метана (смеси 4СН₄ + О₂ и СН₄ + О₂) под действием пучка быстрых электронов при комнатной температуре изучали Б.М. Михайлов и сотр. [48]. Мощность дозы (при $P_{\text{нач}} = 760$ тор) составляла $2,7 \cdot 10^{16}$ эВ/(см³с), для смеси СН₄ + О₂ мощность дозы равна 4 кГр/с. Источником быстрых электронов служила электронная трубка при напряжении ускоряющего поля 120 кВ и силе тока на выходе 100 мкА. Опыты проводились в стальном сосуде, время облучения 30 мин. Выход реакции для смеси СН₄ + О₂ оказался равным 7 молекулам О₂ и 6,2 молекулам СН₄ на 100 эВ. На рис. 2.37 показано изменение давления в облучаемой метанокислородной смеси в течение реакции.

Начальный скачок давления на протяжении 20–30 сек связан с разогревом. Далее давление в течение 3–4 мин уменьшается, после чего наблюдается прямолинейный участок, продолжающийся вплоть до израсходования одного из исходных компонентов смеси. После этого падение давления замедляется. Найдено, что скорость реакции растет с увеличением парциального давления метана и общего давления. Расход метана и кислорода пропорционален времени облучения. Важно отметить, что скорость реакции окисления метана при облуче-

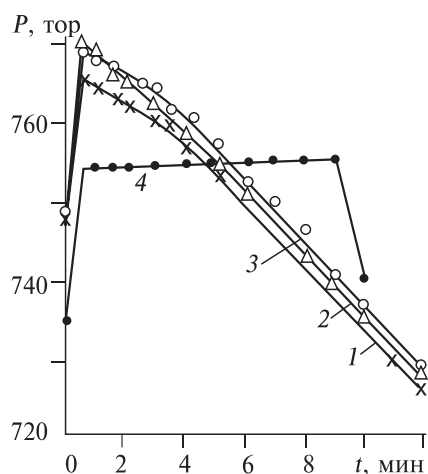


Рис. 2.37. Изменение давления азота и смесей метана с кислородом в начальный период облучения при комнатной температуре пучком быстрых электронов [31].

1 — $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 4 : 1$; 2 — $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$;
3 — $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$; 4 — N_2 .

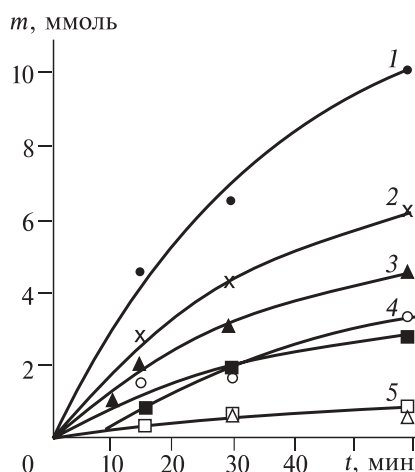


Рис. 2.38. Зависимость выхода продуктов окисления метана от времени облучения пучком быстрых электронов.

Смесь $\text{CH}_4 + \text{O}_2$; $P_{\text{нач}} = 760$ тор.; $T = 300$ К;
1 — H_2O ; 2 — H_2 ; 3 — HCOOH ; 4 — CO
и CO_2 , 5 — пероксиды и спирты.

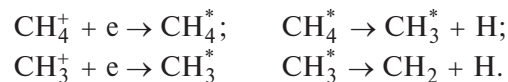
нии электронным пучком значительно выше, чем в равновесных условиях (см. рис. 2.34), хотя температура смеси газов была значительно ниже (300 К при облучении, 723 К в равновесных условиях).

При комнатной температуре и начальном давлении смеси 760 тор метан подвергся превращению на 32 % (смесь $\text{CH}_4 + \text{O}_2$). Это значительно превышает степень конверсии при сенсibilизированном ртутью фотохимическом инициировании (0.5 % для пропана [31]). В продуктах окисления найдены CO и CO_2 в близких количествах, H_2O , H_2 , HCOOH и небольшие количества CH_3OH и пероксидов. Формальдегид найден только в виде следов (рис. 2.38).

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

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

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

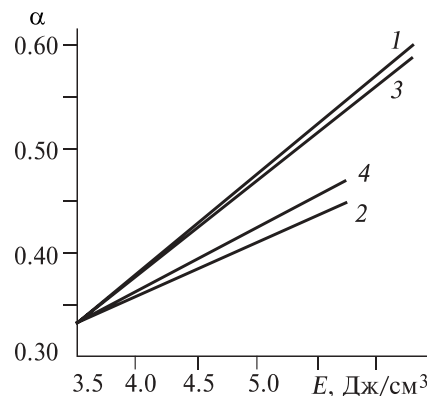


Исходя из малого выхода реакции (6.2 молекулы CH_4 на 100 эВ), авторы приходят к выводу, что изученная реакция либо нецепная, либо цепи очень короткие.

В работах [49–52] выполнено экспериментальное изучение парциального окисления метана в двух типах СВЧ-разряда: импульсно-периодическом (стримерный псевдокоронный разряд; длина волны 3 см, импульсная мощность до 300 кВт, средняя мощность до 300 Вт, длительность импульса 1 мкс, частота повторения импульсов 1 кГц) и непрерывном (коаксиальный факельный разряд, частота 2.45 ГГц, мощность 1–5 кВт). Исходные реагенты нагревались до 800–1200 К и подавались в разрядную камеру, совмещенную с зоной горения метана. Авторы отмечают, что используемый СВЧ-разряд действует на систему в двух направлениях. Во-первых, он эффективно вводит дополнительную тепловую энергию даже в сильно нагретые реагенты за счет высокой температуры плазмы. Во-вторых, плазма создает активные частицы, способствующие окислению метана в цепных реакциях, и играет роль инициатора горения. На рис. 2.39 показаны зависимости степени конверсии метана в плазме СВЧ-разряда [50].

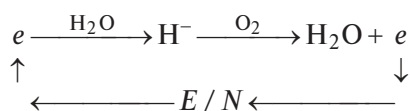
Для реакции парциального окисления метана энергозатраты СВЧ-разряда составляли 0.25 эВ/мол. при степени конверсии метана 70 % и возрастали до 0.5 эВ/мол при стремлении степени конверсии к 100 %. При этом энергозатрат за счет теплового нагрева составлял (с учетом степени конверсии) 2.6–2.8 эВ/мол.

Рис. 2.39. Зависимость степени конверсии метана от энергозатрат: 1, 3 — плазменного; 2, 4 — теплового. 1, 2 — эксперимент; микроволновый разряд атмосферного давления факельного типа; 3, 4 — результаты модельных расчетов [50].



(см. рис. 2.39). Нагрев смеси газов позволил значительно увеличить длину цепи реакции окисления и при внешнем инициировании цепного процесса существенно увеличить степень конверсии метана при данной температуре.

Авторами работы [53] на основе самосогласованной модели проведен численный анализ кинетики плазмохимических реакций, иницируемых в низкотемпературной плазме газового разряда в смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ атмосферного давления. Рассмотрен цепной механизм образования радикалов в ионно-молекулярных процессах с участием молекул воды и кислорода, который позволяет значительно сократить затраты энергии на получение продуктов окисления. Показано, что в условиях несамостоятельного разряда атмосферного давления, иницируемого электронным пучком, энергозатраты на образование молекулы метанола могут быть в 4–5 раз меньше, чем в самостоятельном разряде, и составлять несколько единиц электрон-вольт. Особое внимание уделено ионно-молекулярным процессам, которые могут привести к появлению таких радикалов. В частности, цепочка реакций



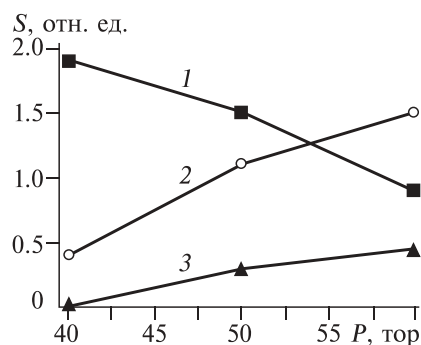
дает радикалы OH , HO_2 и электрон, который может многократно участвовать в их образовании, получая необходимую для этого энергию от поля. При наличии подобной цепи существенно снижаются энергозатраты на образование конечных продуктов реакций.

В работе [54] проводилось численное моделирование плазмокаталитического эффекта при окислении метана в смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ атмосферного давления под действием импульсного электронного пучка, содержание O_2 варьировалось в пределах 3–7 %. Расчеты показали, что механизм конверсии метана под действием электронного пучка в основном совпадает с известным цепным механизмом автоокисления насыщенных углеводородов в смесях с кислородом. Облучение смеси электронным пучком существенно влияет на начальную стадию процесса окисления. Дополнительная генерация радикалов приводит к увеличению выхода основных продуктов окисления метана.

В работе [55] представлены результаты экспериментального исследования парциального окисления метана при воздействии импульсного электронного пучка. Исследования выполнены на импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [16–18]. Состав исходной реагентной

Рис. 2.40. 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.



смеси и изменение состава смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка на смесь $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2$ измеряли квадрупольным масс-спектрометром МХ-7403. Изменение содержания компонентов газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика. При воздействии импульсного электронного пучка 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. 2.40 приведены зависимости от исходного парциального давления метана площади пиков основных продуктов разложения метана.

Выполненные исследования показали, что 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/мол. При воздействии импульсного электронного пучка происходило полное разложение метана за один импульс.

Другие экспериментальные работы по парциальному окислению метана в условиях плазмы приведены в разделе 4.2.

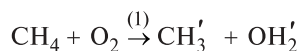
2.3.3. Окисление метана в равновесных условиях при высоком давлении

Принципиальное значение в развитии работ по прямому окислению метана в метанол сыграла разработанная в 1988 г. в ИХФ РАН проф. В.И. Веденевым с сотрудниками количественная модель неполного окисления метана при высоких давлениях. Впоследствии в 1990–2001 гг. при участии сотрудников и с использованием экспериментальной базы ИХФ РАН (Москва), ИПХФ РАН (Черноголовка), УКРНИИГАЗ (Харьков) и МЕТАНОЛПРОЕКТ (Северодонецк) вы-

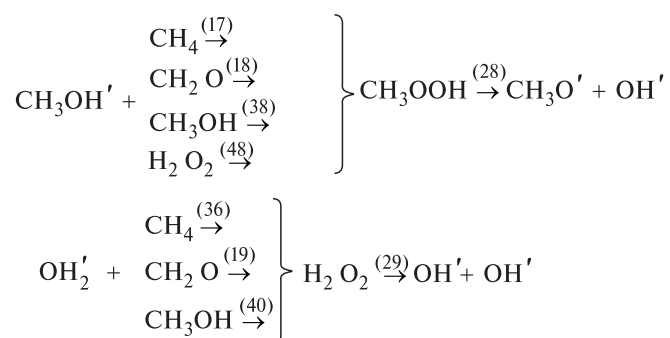
полнен большой комплекс экспериментальных работ по систематическому изучению процесса. В результате этих исследований и проведенного кинетического моделирования сформировались основные представления о кинетике прямого окисления метана при высоком давлении [32].

1. Неполное окисление метана при высоких давлениях является вырожденным разветвленно-цепным процессом с очень короткой цепью и значительным периодом индукции. Разветвление осуществляется за счет нескольких параллельных реакций, ни одна из которых не является доминирующей. Минимальный детальный механизм включает около 70 элементарных реакций. Реакции, играющие наиболее важную роль на начальной стадии процесса, приведены на рис. 2.41.

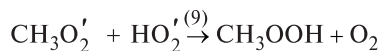
Зарождение:



Разветвление:



Продолжение:



Гибель:

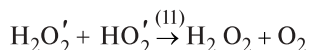
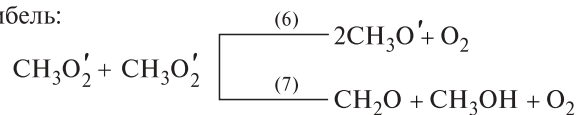


Рис. 2.41. Схема цепного процесса окисления метана при высоком давлении [32].

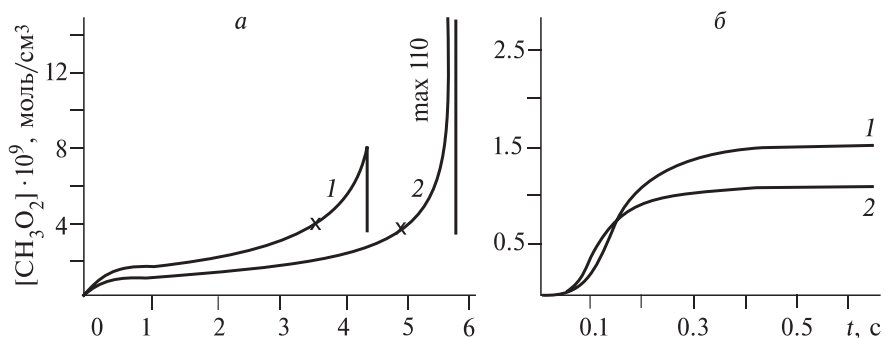


Рис. 2.42. Расчетная зависимость концентрации метилпероксидных радикалов от времени для всего процесса (а) и для первой и начала второй фазы задержки воспламенения (б).

Давление метана 8.2 МПа, температура 706 К. Давление кислорода 0.18 МПа (1) и 0.85 МПа (2) [32].

2. Процесс состоит из трех основных стадий (рис. 2.42). Короткая начальная стадия является разветвленно-цепной реакцией с явно выраженной S-образной кинетической зависимостью роста концентрации радикалов от времени. Вторая стадия представляет собой квазистационарную разветвленно-цепную реакцию с квадратичным обрывом цепей, на которой происходит медленное накопление промежуточных продуктов и медленный разогрев. В третьей стадии отмечается быстрое самоускорение за счет разветвления на продуктах реакции и теплового разогрева.

Именно квадратичное взаимодействие метилпероксидных радикалов по реакциям 6 и 7 (см. рис. 2.41), обеспечивающее квазистационарный режим разветвленно-цепного процесса, может рассматриваться как ее наиболее важная характерная особенность. Две первые стадии в сумме представляют задержку воспламенения, происходящего на третьей стадии за счет роста скорости разветвления при взаимодействии пероксидных радикалов с продуктами, образовавшимися в основном на второй стадии (реакции 18, 19, 38, 40, 48).

3. Нелинейные процессы взаимодействия цепей определяют существование, по крайней мере, двух квазистационарных режимов окисления с различием в скоростях в 10^4 раз и критическим переходом между режимами при изменении параметров реакции, например давления (рис. 2.43).

4. Рост давления приводит к быстрому росту скорости окисления, что делает возможным проведение газофазного некаталитического процесса. При высоких давлениях реакция переходит в ста-

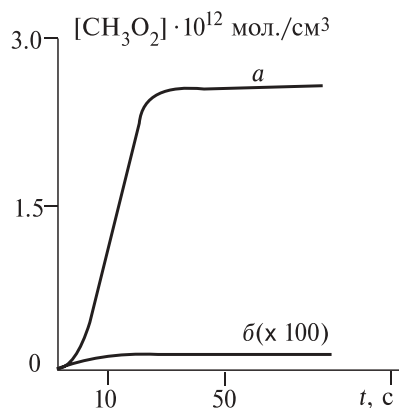


Рис. 2.43. Кинетика накопления метилпероксидных радикалов при температуре 650 К.

a — давление 3 атм; *б* — 4 атм [32].

ационарный разветвленно-цепной режим, и именно это является основным фактором, определяющим возможность создания на ее основе газофазного технологического процесса. Таким образом, роль давления состоит в переводе системы в квазистационарный режим, обеспечении высокой скорости

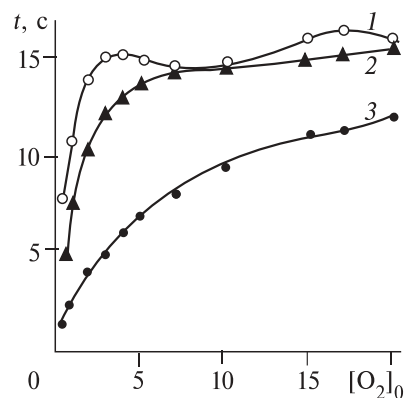
реакции при относительно низких температурах, а также в минимизации роли гетерогенных процессов на поверхности реактора, приводящих к образованию продуктов глубокого окисления.

5. Теоретический анализ и экспериментальные исследования показали, что скорость процесса уменьшается с ростом концентрации кислорода в диапазоне его концентраций до 10 % (рис. 2.44) т.е. в этой реакции кислород формально ведет себя как ингибитор, уменьшая скорость разветвления. Это — один из факторов, диктующих необходимость снижения концентрации кислорода, по крайней мере на начальном этапе реакции, для обеспечения высокой скорости процесса.

6. Другой положительный фактор при снижении концентрации кислорода — уменьшение разогрева. Показано, что максимальный выход оксигенатов достигается при проведении реакции в квазиизотермическом режиме при минимальном разогреве смеси. Повышению выхода оксигенатов также способствует максимальная степень однородности исходных реагентов в смеси, т.е. необходимо уделять внимание процессу перемешивания реагентов.

Рис. 2.44. Расчет времени превращения 5 % (1), 50 % (2) и 95 % (3) кислорода в реагирующей смеси.

$T = 693\text{K}$, $P = 10\text{ атм}$ [32].



7. Принципиальным преимуществом газофазного процесса является низкая чувствительность к различным примесям в исходном газе, в том числе соединениям, представляющим собой каталитические яды. Экспериментально установлено, что небольшие (до 5 %) примеси газофазных продуктов реакции (СО и Н₂) и разбавление инертными газами (N₂) не влияют существенным образом на кинетику процесса. Примеси высших углеводородов благоприятно воздействуют на рабочие параметры процесса, резко снижая рабочее давление и температуру и повышая селективность образования целевых продуктов и степень конверсии углеводородного газа. Видимо, здесь можно предполагать не только инициирование процесса, но и наличие элементов гомогенного взаимного катализа при окислении низших углеводородов.

8. Разветвленно-цепная природа процесса позволила объяснить неудачу многочисленных попыток повысить его эффективность за счет гетерогенного катализа. На рис. 2.45 приведена рассчитанная зависимость выхода метанола и времени реакции от скорости инициирования процесса.

В условиях разветвленно-цепного процесса для эффективного катализа необходимо, чтобы скорость генерации радикалов на катализаторе была сопоставима со скоростью их генерации в гомогенных реакциях разветвления, т.е. превышала скорость гомогенного зарождения в 10⁵–10¹⁰ раз. Возможность существования таких катализаторов до сих пор не показана.

9. Интересной особенностью низкотемпературного окисления метана является то, что в этой реакции, как и при окислении более тяжелых алканов, обнаружены холодные пламена и область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции. Возможность практического использования таких режимов сейчас изучается. Эта малоизученная область оставляет большой простор для дальнейших исследований, в том числе потенциальную возможность обнаружения новых (периодических) режимов окисления с возможностью получения принципиально иного состава продуктов или значительно более высокого их выхода [32].

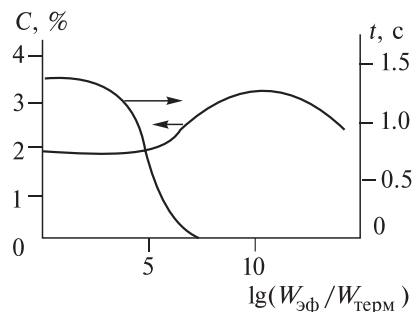


Рис. 2.45. Рассчитанные выход метанола и время реакции при изменении отношения скорости эффективной гомогенной генерации радикалов СН₃ к скорости их гомогенной термической генерации $W_{эф}/W_{терм}$ при $T = 683$ К, $P = 100$ атм, $[CH_4]/[O_2] = 19/1$ [32].

Глава 3. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ ИМПУЛЬСНЫМ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

Исследования процессов возбуждения больших газовых объемов электронными пучками связаны не только с проблемой создания мощных газовых лазеров. Особую привлекательность вызывает возможность применения пучков электронов для удаления токсичных примесей из газообразных отходов различных промышленных производств. В связи с этим в 1990-е годы изучению плазмохимических процессов в плазме, создаваемой высокоэнергетичными потоками электронов в смесях азота с кислородом и добавками различных токсичных примесей, уделялось большое внимание. Экспериментальные исследования газофазных плазмохимических процессов показали, что импульсный электронный пучок, в отличие от непрерывного, эффективно инициирует цепные плазмохимические процессы. То есть использование именно импульсных электронных пучков за счет подбора их оптимальных параметров позволяет значительно сократить затраты энергии на конверсию исходных продуктов. Это обстоятельство особенно важно при использовании такой технологии для очистки дымовых газов тепловых электростанций, у которых затраты энергии на очистку не должны превышать 1–2 % от генерируемой мощности.

При анализе возможного механизма конверсии в условиях низкотемпературной плазмы, создаваемой пучком электронов, затраты энергии на разложение исходных молекул необходимо сравнивать с их энергией диссоциации, а не с тепловым эффектом всего процесса. В равновесных условиях затраты энергии первой энергоемкой стадии процесса — диссоциации — частично компенсируются тепловым эффектом последующих экзотермических реакций. Это приводит к значительному сокращению полных энергозатрат на проведение химического процесса. В неравновесных условиях для инициирования химической реакции также необходимо затратить энергию на разложение исходных молекул. Но энергия последующих экзотермических реакций, как правило, приводит к повышению температуры газа, что при высокой степени неравновесности в условиях относительно низкой температуры газа не вызовет дополнительного разложения исходных молекул.

3.1. Окисление диоксида серы SO_2 в дымовых газах

Проблема утилизации больших объемов промышленных выбросов, в первую очередь выбросов тепловых электростанций, интенсифицировала исследования по разложению диоксида серы под действием пучков электронов. В [1] показано, что при определенных значениях плотности тока электронного пучка окисление диоксида серы может происходить со сравнительно низкими энергозатратами в результате цепного процесса с ион-молекулярными реакциями продолжения цепи. Эксперименты выполняли для газовой смеси 1 % SO_2 + 3,4 % H_2O + 19,6 % O_2 + 76 % N_2 , полное давление смеси 740 тор, температура смеси $T = 298$ К. Использовали импульсный электронный пучок длительностью 300 нс. Плотность тока пучка изменялась от 0.015 до 10 А/см², что соответствовало изменению поглощаемой газом энергии от 0.1 до 30 мДж/см³. Экспериментальная зависимость энергозатрат на разложение SO_2 от плотности тока пучка приведена на рис. 3.1.

Дальнейшее развитие экспериментальных исследований цепных плазмохимических процессов в плазме, создаваемой импульсными пучками электронов, предприняла группа Ю.Н. Новоселова в Институте электрофизики УрО РАН. В [2, 3] представлены результаты комплексных экспериментальных исследований воздействия импульсных пучков электронов на смеси, моделирующие дымовые газы. В частности, рассмотрено влияние параметров пучка электронов, внешнего электрического поля и состава облучаемого газа на процесс его очистки от SO_2 . Показано существование оптимальных значений плотности тока электронного пучка, длительности его импульса и напряженности внешнего электрического поля, при которых энергетические затраты на удаление одной молекулы SO_2 минимальны. Определена граница разделения цепного и радикального механизмов очистки по концентрации SO_2 . В экспериментах использовались несколько ускорителей с широким набором параметров пучков электронов как по плотности тока, так и по длительности им-

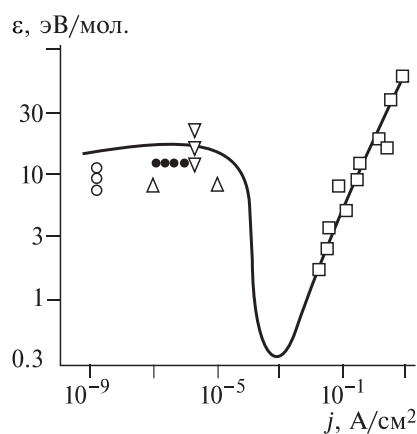


Рис. 3.1. Зависимость затрат энергии на конверсию SO_2 от плотности тока пучка.

Точки — экспериментальные данные; линия — модельный расчет [1].

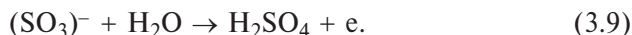
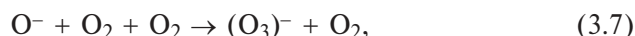
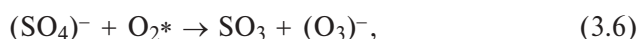
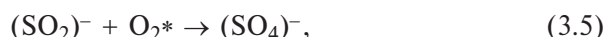
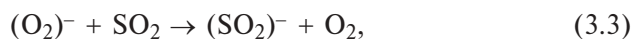
пульсов, состав исследуемых смесей варьировался в следующих пределах: (75–90) % N₂ + (10–20) % O₂ + (0.1–5) % H₂O + (0.1–1) % SO₂.

В соответствии с моделью цепного механизма ионно-молекулярных реакций окисление SO₂ в ионизованном дымовом газе происходит в присутствии паров воды.

Инициирование цепного процесса низкоэнергетичными электронами:



Развитие цепного процесса:



Освободившийся в реакции (3.9) электрон, который несет выделяющуюся в этой реакции энергию, совместно с термолизированными электронами пучка может принять участие в реакциях трехчастичного прилипания, замкнув цепь плазмохимических реакций:



Носителем цепи в данной модели является электрон. Конечный продукт H₂SO₄ может быть удален из дымовых газов при добавлении аммиака с образованием соли аммония.

В опытах для генерации электронных пучков микросекундной длительности применялись ускорители с плазменным катодом. Один из них формировал пучок прямоугольного сечения 10×100 см, плотностью тока 1–100 мА/см² и длительностью импульса от 10 до 125 мкс, при этом облучаемый объем составлял 10 л. Другой ускоритель генерировал радиально расходящийся пучок сечением 1.5 м², плотностью тока за фольгой 0.1–10 мА/см², длительностью импульса 50–120 мкс. Облучению подвергался объем 170 л. Конструкция последней установки позволяла формировать во всем облучаемом объеме несамостоятельный объемный разряд с напряжением горения до 50 кВ при длине разрядного промежутка 10 см.

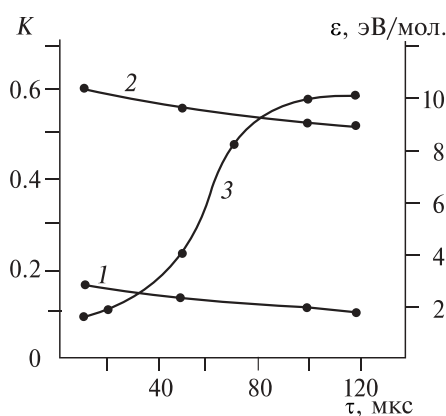
При радиационном разложении различных соединений радиационно-химический выход продуктов слабо зависит от кинетической энергии электронов и составляет несколько молекул на 100 эВ [4]. Энергозатраты на разложение исходной молекулы соответственно равны 20–40 эВ. Если при воздействии импульсного электронного пучка механизм радиолитического разложения диоксида серы был тем же, что и при радиолитическом разложении непрерывным пучком, то увеличение длительности импульса должно привести к увеличению степени очистки. Энергозатраты на разложение SO_2 при этом не должны меняться. Зависимость энергозатрат от длительности импульса представлена на рис. 3.2 [2].

Минимальное значение энергозатрат (~ 1.5 эВ/мол.) наблюдается при $\tau = 10$ мкс. Увеличение длительности импульса более 90 мкс приводит к существенному возрастанию энергозатрат (до 8–10 эВ/мол.), близких к наблюдаемым в экспериментах с непрерывными электронными пучками. Зависимость параметров K и ε от длительности импульса электронного пучка обусловлена протеканием в ионизованном газе конкурирующих процессов. Полезными с точки зрения удаления окислов серы являются реакции (3.4)–(3.6), которые инициируются отрицательными ионами $(\text{O}_2)^-$. Однако эти ионы, так же как и образующийся в реакции (3.6) ион $(\text{O}_3)^-$, могут вступать и в другие реакции, в частности ион-ионной рекомбинации с положительными ионами O_2^+ и N_2^+/N^+ . Оценки показывают, что в условиях экспериментов [2, 3] характерное время рекомбинации с участием $(\text{O}_2)^-$ составляет 10–20 мкс. При больших временах убывь ионов O_2 резко возрастает. Авторы отмечают, что применение пучков, длительность импульса которых превышает это характерное время, приводит к непродуктивным потерям ионов $(\text{O}_2)^-$, что снижает вероятность возникновения цепного механизма.

Затраты энергии на разложение SO_2 при изменении плотности тока также существенно

Рис. 3.2. Влияние длительности импульса пучка электронов на степень очистки K (1, 2) и затраты энергии ε (3).

Содержание SO_2 : 1 – 0.1 %, 2 – 1 %.



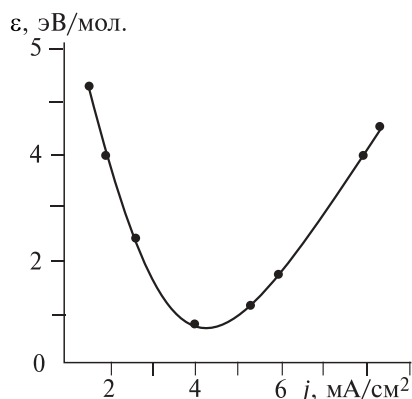


Рис. 3.3. Затраты энергии ϵ на удаление одной молекулы SO_2 в зависимости от плотности тока электронного пучка.

меняются (рис. 3.3). Вид зависимости энергозатрат от плотности тока имеет ярко выраженный минимум. При оптимальной плотности тока $j = 4 \text{ мА/см}^2$ и добавлении в смесь 5% паров воды затраты энергии составляют 0.7 эВ/мол.

Авторы предполагают, что при оптимальной плотности тока пучка реализуется максимальная длина цепи реакций, когда освободившийся в реакции (3.9) электрон участвует в процессе окисления SO_2 несколько раз. В области малых плотностей тока удаление SO_2 происходит в основном по радикальному механизму, поскольку концентрация электронов в газе мала и соответственно мала концентрация ионов $(\text{O}_2)^-$. Вероятность реализации механизма (3.1)–(3.6) низка. При плотности тока выше оптимальной реакции (3.1)–(3.6) протекают при избытке электронов, идут процессы разрушения ионов $(\text{O}_2)^-$ в конкурирующих процессах, в частности отрыв электрона от $(\text{O}_2)^-$ электронным ударом.

Выполненные исследования конверсии диоксида серы при наложении электрического поля на область взаимодействия импульсного электронного пучка с смесью газов, т.е. при зажигании несамостоятельного разряда, показали, что уже при слабых напряженностях поля энергозатраты на конверсию значительно снижаются. В отсутствие электрического поля при используемой в описываемых опытах плотности тока и длительности импульса тока пучка затраты энергии составляли 4.2 эВ/молекулу. С увеличением напряженности поля E значение ϵ снижается и при 20–120 В/см составляет 1.5–2.1 эВ/мол. (рис. 3.4, кривая 3). Дальнейшее увеличение напряженности электрического поля вызывает рост ϵ , и при $E > 1000 \text{ В/см}$ затраты энергии превышают 20 эВ/мол. Характерно, что в оптимальном диапазоне напряженности поля увеличение энергии, вкладываемой в газ за счет зажигания несамостоятельного разряда, не превышает 4%, тогда как значение ϵ снижается более чем в 2 раза (см. рис. 3.4, кривая 3) при повышении степени очистки также в 2 раза (рис. 3.4, кривые 1, 2) [2, 3].

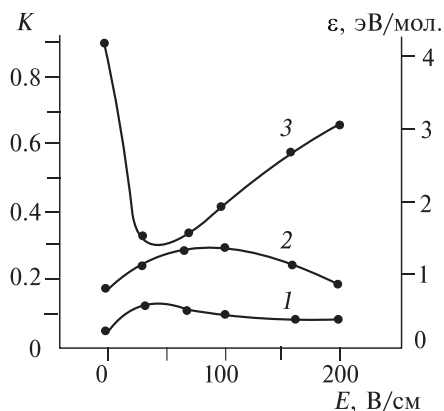


Рис. 3.4. Зависимость степени очистки K (1, 2) и затрат энергии ε (3) от напряженности электрического поля. Содержание SO_2 : 1 — 1 %; 2 — 0.1 %.

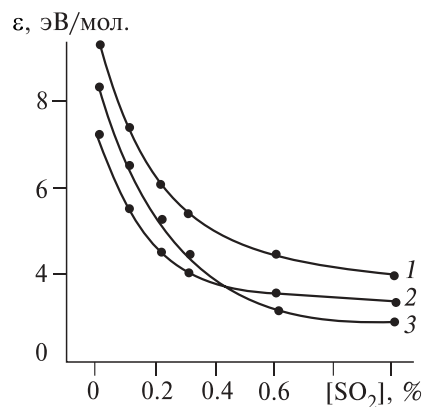


Рис. 3.5. Влияние процентного содержания SO_2 на затраты энергии ε . Значения напряженности электрического поля в несамостоятельном разряде: 1 — 0; 2 — 30; 3 — 100 В/см.

В смеси, содержащей (75–90)% $\text{N}_2 + 10\% \text{O}_2 + 5\% \text{H}_2\text{O} + (0.1–1)\% \text{SO}_2$, исследовалось влияние на эффективность очистки η содержания примеси SO_2 (рис. 3.5). Получено, что зависимости η и ε имеют нелинейный характер.

Затраты энергии ε снижаются при увеличении концентрации SO_2 (см. рис. 3.5). При низких концентрациях значение $\varepsilon \sim 10–14$ эВ/мол., что характерно и для непрерывных электронных пучков с малой плотностью тока. Вероятно, в этом случае осуществляется нецепной механизм окисления SO_2 . Расчеты и эксперименты свидетельствуют [2, 3], что протеканию реакций окисления SO_2 по радикальному нецепному механизму соответствует минимальное значение энергозатрат 10–12 эВ/мол. Наблюдаемые значения при $[\text{SO}_2]_0 > 0.1\%$ ниже этого уровня, что указывает на реализацию цепного механизма. Наложение внешнего поля приводит к дополнительному снижению затрат энергии.

Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что при изменении содержания SO_2 в воздухе от 0.01 до 0.1 % основным механизмом очистки является нецепной радикальный. При повышении процентного содержания SO_2 реализуется цепной механизм. С ростом $[\text{SO}_2]_0$ увеличивается скорость реакции (3.1), а также реакций (3.4)–(3.6), что приводит к более эффективному использованию электронов пучка в реакциях окисления SO_2 .

В реальных дымовых газах содержится достаточно большое количество паров воды (до 7–10 %). Выполненные исследования показали, что они также оказывают существенное влияние как на степень очистки, так и на величину энергетических затрат (рис. 3.6). В экспериментах получено, что изменение процентного содержания H_2O в смеси от 0.3 до 5 % приводит к повышению степени очистки от 0.12 до 0.5 и к снижению затрат энергии от 2.2 до 0.7 эВ/мол.

В основе механизма (3.1)–(3.6) лежат реакции окисления SO_2 , поэтому следует ожидать влияния концентрации кислорода в дымовых газах на эффективность процесса очистки. Зависимость энергозатрат от процентного содержания кислорода, полученная в смеси с 0.1 % SO_2 и 5 % H_2O , представлена на рис. 3.7. Видно, что влияние кислорода существенно при его малом количестве в смеси, а при $[O_2] > 10$ % изменение значений ϵ не наблюдается. Вероятно, здесь реакции (3.3), (3.5) и (3.6) протекают при значительном избытке O_2 .

В работе [5] приведены результаты процесса удаления SO_2 при обработке газовой смеси несамостоятельным объемным разрядом, поддерживаемым микросекундным электронным пучком. Обнаружено смещение оптимальной напряженности электрического поля, соответствующей минимальным энергозатратам на очистку, в область более сильных полей (от 30 до 100 В/см) при снижении начальной концентрации SO_2 от 1 до 0.01 %. Для объяснения полученного результата проведен дальнейший анализ и конкретизация цепного механизма окисления SO_2 , рассмотренного в [2].

В работах [5, 6] приведены результаты экспериментальных исследований влияния добавок оксида азота на конверсию ок-

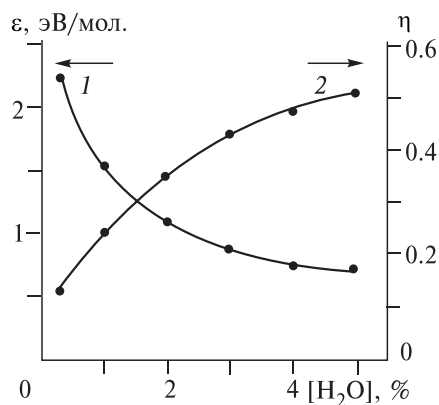


Рис. 3.6. Зависимости затрат энергии (1) и степени очистки (2) от процентного содержания воды.

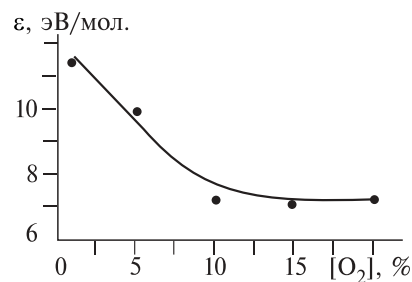
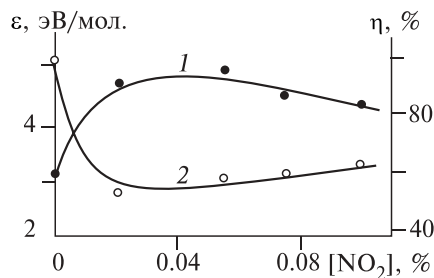


Рис. 3.7. Зависимость затрат энергии от процентного содержания кислорода.

Рис. 3.8. Затраты энергии (1) и степени конверсии (2) при удалении диоксида серы в зависимости от начальной концентрации NO_2 . Начальная концентрация SO_2 0.36 %.



сидов серы в ионизованной газовой смеси, моделирующей состав отходящих газов тепловых электростанций. Эксперименты выполнялись на установке, созданной на основе импульсного ускорителя электронов с плазменным катодом. Электронный пучок, формируемый ускорителем, имел сечение $10 \times 100 \text{ см}^2$, энергию 200 кэВ, длительность импульса на полувысоте 5 мкс и плотность тока пучка от 4.5 до 12.5 мА/см^2 . Через титановую фольгу толщиной 20 мкм пучок инжестрировался в газовую камеру объемом 12 л. На рис. 3.8 показаны зависимости энергзатрат и степени конверсии от начальной концентрации NO_2 в исследуемой смеси.

В отсутствие оксидов азота NO_x в ионизованной импульсным электронным пучком смеси реализуется цепной механизм удаления диоксидов серы, связанный с образованием отрицательных ионов SO_2^- . Наличие в газовой смеси оксидов азота приводит к развитию конкурирующей реакции перезарядки, которая уменьшает вероятность участия отрицательных ионов $(\text{SO}_2)^-$ в цепном процессе. При этом степень очистки смеси от SO_2 снижается. При дальнейшем увеличении содержания NO_x в смеси выше 0.1 % цепной механизм конверсии диоксидов серы перестает работать и их удаление происходит в реакциях окисления SO_2 свободными радикалами и молекулами NO_2 , что приводит к некоторому возрастанию степени очистки.

3.2. Деструкция оксидов азота в газообразных отходах

Оксиды азота NO и NO_2 являются основными компонентами выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, а также тепловых электростанций, работающих на природном газе, поэтому проблеме их конверсии посвящено значительное количество экспериментальных исследований.

В [7] приведены результаты экспериментов по удалению молекул NO и NO_2 из модельной смеси, облучаемой импульсным электронным пучком микросекундной длительности. Исследовались

характеристики очистки воздушной смеси от примеси в зависимости от ее концентрации. Использовался ускоритель электронов с радиально расходящимся пучком с длительностью импульса 40 мкс, энергией электронов 250–300 кэВ и максимальной плотностью тока ~ 1 мА/см². Сечение пучка при выводе за фольгу составлял 1.44 м², облучаемый объем 170 л. Облучению подвергалась модельная смесь, содержащая 10 % кислорода, до 87 % азота, 3 % паров воды и оксидов азота от 0.05 до 0.6 %. На рис. 3.9 показана зависимость величины энергозатрат на конверсию монооксида азота и степени очистки от начальной концентрации NO в исследуемой смеси.

Получено, что при малых концентрациях NO энергозатраты значительны и составляют десятки электрон-вольт на одну молекулу. Например, для содержания $[\text{NO}]_0 \sim 0.1$ % затраты энергии составляют ~ 50 эВ/мол. Увеличение $[\text{NO}]_0$ приводит к снижению энергозатрат. При начальной концентрации монооксида азота 0.55 % значение ε снижается до 2 эВ/мол. Для сравнения можно указать, что энергия диссоциации молекулы NO равна 6.5 эВ, энергия диссоциации молекулярного кислорода — 5.12 эВ [8]. Это указывает на реализацию цепного механизма разложения NO.

В [9–11] приведены результаты экспериментальных исследований процесса удаления оксидов азота из газовой смеси, моделирующей дымовые газы тепловых электростанций, при ее ионизации импульсным пучком электронов микросекундной длительности. Ускоритель формировал радиально расходящийся электронный пучок, сечение которого за выводной фольгой составляло 1.44 м². Энергия электронов пучка равна 300–280 кэВ, плотность тока пучка могла изменяться от 0.2 до 1.2 мА/см², длительность импульса (на полувысоте) — от 32 до 90 мкс. Электронный пучок

инжектировался в газовую камеру объемом 0.17 м³. Облучению подвергались газовые смеси с соотношением основных компонентов $[\text{N}_2] : [\text{O}_2] \approx 90 : 10$ и примесью NO_x .

Результаты измерений энергозатрат при плотности тока,

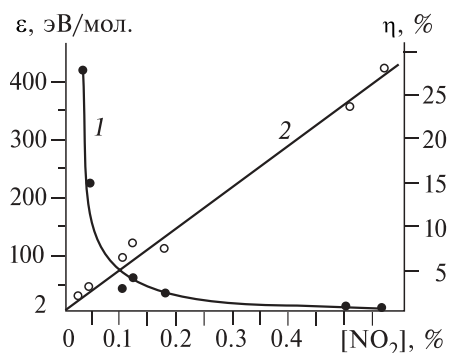


Рис. 3.9. Зависимости затрат энергии ε (1) и степени очистки η (2) от начального содержания примеси NO.

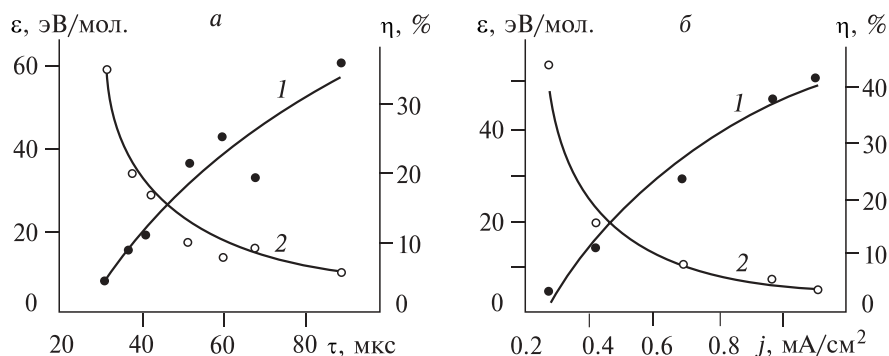


Рис. 3.10. Влияние длительности τ электронного пучка (а) и его плотности тока j (б) на затраты энергии ϵ (1) и степень очистки η (2) при начальной концентрации оксидов азота 0.1 %.

равной $0.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$, и различной длительности импульса электронного пучка, которым облучалась исследуемая смесь, представлены на рис. 3.10, а.

Видно, что увеличение длительности импульса вызывает снижение степени очистки и увеличение затрат энергии на удаление одной токсичной молекулы. Аналогичный вид имеют зависимости этих величин от плотности тока электронного пучка (см. рис. 3.10, б), которые получены при одинаковой длительности пучка, равной 32 мкс. Минимальные значения затрат энергии на разложение в этих опытах составляли 3–4 эВ на одну молекулу и соответствовали минимальным значениям длительности импульса и плотности тока электронного пучка, которые можно реализовать на используемой в опытах установке. Аналогично экспериментам по разложению примеси SO_2 в воздухе, снижение степени очистки и рост энергозатрат при увеличении **радиационной нагрузки** импульсного пучка электронов (при увеличении длительности импульса или плотности тока) указывает на реализацию нового механизма разложения примеси.

Помимо параметров электронного пучка и начальной концентрации оксидов азота, характеристики процесса конверсии NO_x зависят также от содержания в смеси кислорода [11]. В реальных дымовых газах концентрация O_2 изменяется в пределах от единиц до десятка процентов. На рис. 3.11 приведены зависимости затрат энергии на удаление одной молекулы примеси и степени очистки газовой смеси от концентрации кислорода [11]. Видно, что наличие в смеси кислорода приводит к снижению степени очистки и росту затрат энергии. Увеличение процентного содержания кислорода вызывает дальнейшее ухудшение характеристики очистки.

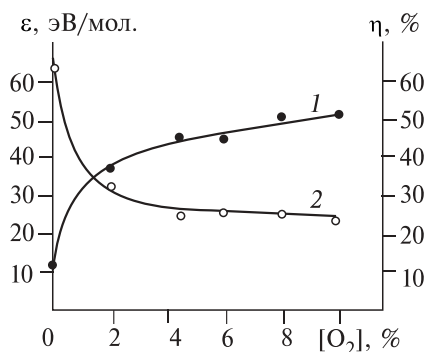


Рис. 3.11. Зависимость затрат энергии ϵ (1) и степени очистки η (2) от концентрации кислорода.

Начальная концентрация оксидов азота 0.06 %.

Авторы [9, 10] отмечают, что механизм конверсии NO_x , разработанный для условий стационарной ионизации газа и основанный на реакциях с участием свободных радикалов, не описывает экспериментальных результатов,

полученных с использованием импульсных электронных пучков. В работе [10] показано, что процессы очистки дымовых газов от оксидов азота импульсными электронными пучками связаны в основном не с окислением, а с диссоциацией NO_x , которая особенно эффективно протекает в смесях с малым содержанием кислорода.

В работе [12] представлены результаты исследования разложения оксидов азота импульсным электронным пучком и при совместном использовании электронного пучка и фотокатализатора (TiO_2). Параметры используемого в экспериментах электронного пучка: кинетическая энергия электронов 95 кэВ, ток пучка 120 А, длительность импульса 0.9 мкс, энергия в импульсе 4.8 Дж. На 3.12 представлены зависимости степени разложения оксидов азота и энергозатрат от полной энергии электронного пучка (пропорциональной числу импульсов). Исходная смесь $N_2 + NO_x$.

Выполненные исследования показали, что для разложения оксидов азота существует оптимальная энергия в импульсе. На рис. 3.13 приведены зависимости степени конверсии и энергозатрат на разложение NO_x от энергии электронного пучка в одном импульсе для смеси 0.02 % $NO_x + N_2$.

Рис. 3.12. Зависимость степени конверсии NO_x (1) и энергозатрат на разложение (2) от полной энергии электронного пучка.

Исходная смесь 0.02 % $NO_x + N_2$.

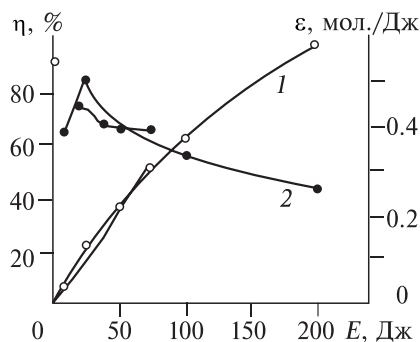
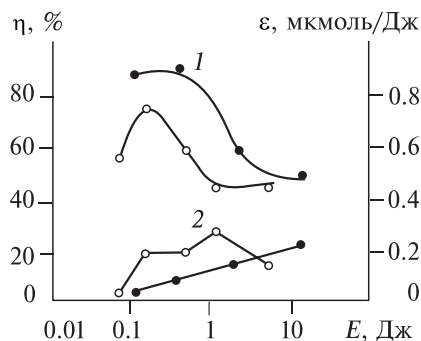


Рис. 3.13. Зависимость степени конверсии NO_x (1) и энергозатрат (2) от энергии в импульсе.



Для смеси оксидов азота с азотом энергозатраты на разложение составили 0.4 мкмоль/Дж (26 эВ/мол.) при степени конверсии 40 %. В случае использования покрытия из TiO_2 на стенках реактора эффективность разложения оксидов азота возросла. Для смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{NO}_x$ энергозатраты электронного пучка снизились до 0.925 мкмоль/Дж (10.8 эВ/мол.) при степени конверсии 25 % и 0.71 мкмоль/Дж при 96 %. При отсутствии катализатора для смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{NO}_x$ энергозатраты электронного пучка на разложение оксидов азота равнялись 0.15–0.2 мкмоль/Дж.

Энергозатраты на удаление NO_x , полученные в работе [12], близки к значениям, полученным при удалении NO_x непрерывным пучком [2], и значительно выше, чем для импульсного электронного пучка большей длительности [7, 9, 10]. Это указывает на важность для удаления оксидов азота оптимальной длительности импульса электронного пучка. Характер зависимости эффективности удаления NO аналогичен результатам, полученным при разложении SO_2 и NO импульсным электронным пучком с большой энергией в импульсе (см. рис. 3.2, рис. 3.3 и рис. 3.10).

В [6] показано, что добавление оксида серы снижает эффективность разложения NO импульсным электронным пучком.

В [13] представлены результаты исследования разложения NO импульсным электронным пучком (8 МВ, 5 кА, 30 нс). Исходная смесь 0.01–0.1 % $\text{NO} + \text{N}_2$. На рис. 3.14 показаны зависимости концентрации оксидов азота от числа импульсов при разном давлении исходной смеси газов. Основные продукты разложения — азот и кислород, диоксид азота зарегистрирован в продуктах радиолиза в незначительном количестве.

Экспериментально получено, что монооксид азота эффективно разлагается под действием импульсного электронного пучка. За 10 импульсов степень конверсии составила 50 % при начальной концентрации 0.01 %. Авторы указывают, что при ускоряющем напряжении 8 МВ в реакторе длиной 17 см ток пучка уменьшился на 40 А. Исследования по разложению NO проведены при ускоряющем на-

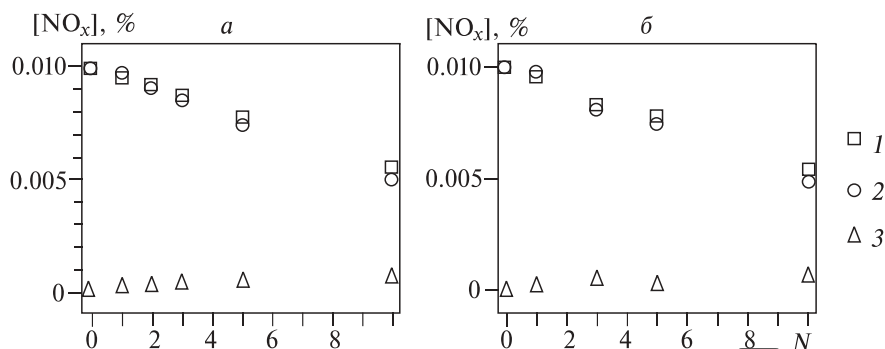
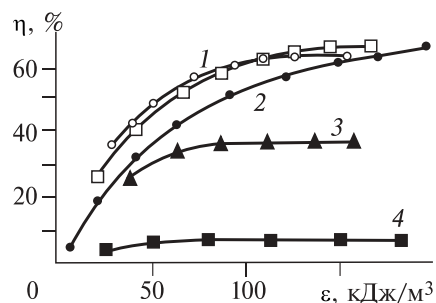


Рис. 3.14. Зависимость концентрации NO_x (1), NO (2) и NO₂ (3) от числа импульсов электронного пучка N при давлении смеси газов 120 (а) и 270 кПа (б).

пряжении 2 МВ. Для расчета энергозатрат на разложение монооксида азота допустим, что энерговклад пучка при ускоряющем напряжении 2 и 8 МВ одинаков и равен 9.6 Дж в камере длиной 17 см. Это позволит дать оценку нижнего порога энергозатрат. Тогда энергозатраты электронного пучка при давлении 0.12 МПа составили 35 эВ/мол., а при давлении 0.27 МПа — 16 эВ/мол. Авторы отмечают, что энергозатраты на разложение NO слабо зависели от его начальной концентрации в диапазоне 0.01 — 0.1 %.

Результаты исследования разложения NO_x в коронном разряде постоянного тока представлены в [14]. Энергозатраты на разложение оксидов азота в этих экспериментах составили 620 эВ/мол. при степени конверсии 66 %.

В [15] приведены результаты исследования конверсии монооксида азота в барьерном разряде (60 Гц). Состав исходной смеси атмосферного давления 17.6 % O₂ + 4.35 % CO₂ + 0.055 % NO + N₂. Получено, что в плазме барьерного разряда монооксид азота окислялся до диоксида азота без разложения на азот и кислород. На рис. 3.15 приведена зависимость степени конверсии NO в NO₂ от энерговклада при разной температуре газовой смеси. При температуре смеси 150–200 °С и энерговкладе 100 кДж/м³ степень



конверсии NO в NO₂ от энерговклада при разной температуре газовой смеси. При температуре смеси 150–200 °С и энерговкладе 100 кДж/м³ степень

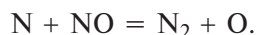
Рис. 3.15. Зависимость степени конверсии NO в NO₂ в барьерном разряде от энерговклада при температуре газовой смеси 100–150 °С (1), 200 °С (2), 250 °С (3) и 300 °С (4).

конверсии составила 60 %, что соответствует энергозатратам плазменной энергии на окисление монооксида азота 70 эВ/мол.

Наряду с высокими затратами энергии на конверсию NO в плазме барьерного разряда, монооксид азота не разлагался на азот и кислород, а окислялся до NO₂. Это указывает на реализацию другого механизма конверсии, чем при воздействии импульсного электронного пучка.

В [16] представлены результаты исследования конверсии NO в плазме дугового разряда (50 Гц, 1–10 кВ). Исходная смесь N₂ + NO атмосферного давления. На рис. 3.16 приведена зависимость концентрации монооксида азота от плазменной энергии, затраченной на разложение NO.

Авторы отмечают, что в продуктах конверсии NO содержание NO₂ незначительно, поэтому убыль монооксида азота происходит в реакции



При энерговыкладе разряда 800 Дж/л получено разложение 0.06 % NO, что соответствует энергозатратам на конверсию более 3000 эВ/мол.

В [17] описаны опыты по конверсии NO в импульсном разряде (40 кВ, 50 нс, зазор 1 см) с фотопреционизацией. Исходная смесь газов NO + N₂ при давлении смеси 0.46 атм. На рис. 3.17 показаны зависимости изменения концентрации NO в реакторе после воздействия разряда.

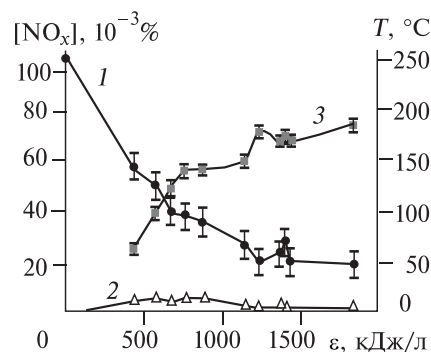


Рис. 3.16. Зависимость концентрации оксидов азота и температуры в реакторе от энерговыклада дугового разряда в газ.

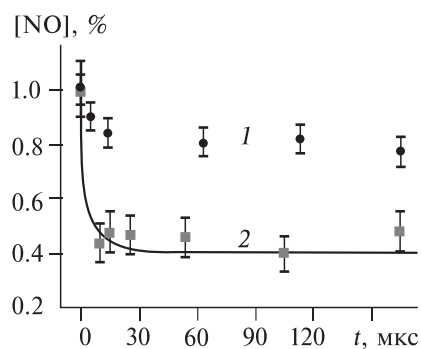


Рис. 3.17. Изменение концентрации монооксида азота в реакторе после разряда в смеси NO + N₂ при энерговыкладе 92 Дж/л при концентрации паров воды 2 % (1) и без паров воды (2).

При энерговыкладе 92 Дж/л в реакторе объемом 50 см³ при давлении смеси 0.46 атм получено разложение 0.6 % NO, что соответствует энергозатратам разряда на разложение NO 70 эВ/мол. При добавлении 2 % H₂O в исходную смесь степень конверсии монооксида азота сократилась, а энергозатраты возросли до 140 эВ/мол. Продукты разложения — кислород и азот.

В [18] для разложения монооксида азота применялся барьерный разряд (15 кВ, 20 мА, 60 Гц). Исходная смесь газов — сухой воздух и 0.02 % NO. На рис. 3.18 представлена зависимость концентрации оксидов азота от мощности разряда.

При мощности разряда 6 Вт концентрация NO уменьшилась с 0.2 до 0.022 %, что при скорости потока смеси газов 8.7 л/мин соответствует энергозатратам на разложение монооксида азота 470 эВ/мол. Из рис. 3.18 видно, что основным продуктом конверсии — NO₂.

Выполненный обзор работ по разложению примеси (в воздухе и азоте) оксидов азота в плазме показал, что минимальные энергозатраты на конверсию получены при воздействии импульсным электронным пучком. Цепной процесс конверсии оксидов азота при воздействии различных разрядов и импульсного электронного пучка не зарегистрирован. Конверсия монооксида азота при этом идет по пути разложения на кислород и азот, а не образование NO₂ даже при наличии в исходной смеси значительной концентрации кислорода. В плазме барьерного разряда реализуется реакция окисления $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ при значительно больших энергозатратах. Энергозатраты на разложение NO импульсным электронным пучком сильно зависят от импульсной мощности (длительность импульса, плотность тока). Полученные экспериментальные данные указывают на реализацию другого (по сравнению с непрерывным радиолизом) механизма радиолиза.

При конверсии монооксида азота в смеси с азотом и кислородом при воздействии импульсного электронного пучком образуется азот и кислород без синтеза NO₂, что очень важно для экологии.

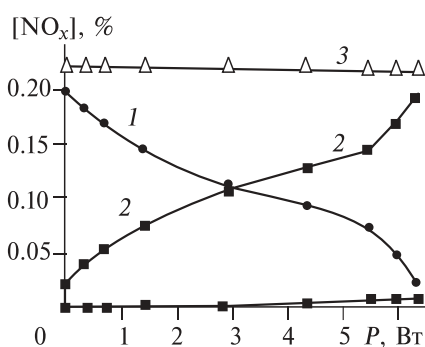


Рис. 3.18. Зависимость концентрации NO (1), NO₂ (2) и NO + NO₂ (3) от мощности разряда.

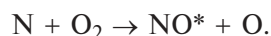
3.3. Синтез оксидов азота

Окисление атмосферного азота в плазме, помимо большого прикладного значения, интересно потому, что оно может эффективно стимулироваться колебательным возбуждением реагирующих молекул. Экспериментальные исследования синтеза NO в неравновесной плазме проводили с начала 30-х годов прошлого столетия в тлеющем разряде. КПД синтеза азота оставался в этих системах низким. Относительно более высокие значения энергетической эффективности получены при атмосферном давлении в несамостоятельном разряде, поддерживаемом сильноточным пучком релятивистских электронов, энергозатраты составляли ~7 эВ/мол. NO. Наиболее низкие энергозатраты ~3 эВ/мол. достигнуты в неравновесном СВЧ-разряде с магнитным полем, работающим в условиях электронно-циклотронного резонанса.

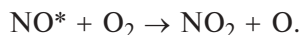
В [19] показано, что процесс синтеза оксидов азота из смеси азота и кислорода может происходить в виде разветвленного цепного процесса при условии колебательного возбуждения молекул азота. Указана последовательность цепного процесса окисления азота. Основные реакции зарождения цепи:



Реакции продолжения цепи:



Реакции разветвления цепи:



В [20] отмечается, что достигнутая в экспериментах с тлеющим, искровым и пучковым разрядами величина энергозатрат на синтез оксида азота составляет 30–100 г/кВтч (3.3–11 эВ/мол.) при концентрации оксида азота менее 1 %. В барьерном разряде в воздухе в результате проведенных экспериментов [20] обнаружена новая область эффективного образования оксида азота. Найдено, что в этой области энергозатраты достигают 11 эВ/мол. при концентрации оксида азота 1 %, а озон и высшие оксиды азота практически отсутствуют.

В [21, 22] А.И. Пушкаревым и Г.Е. Ремневым выполнены исследования синтеза оксида азота в плазме, формируемой сильноточным импульсным электронным пучком. **Исследования** проводились на

сильноточном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [23], разработанном для проведения исследований неравновесных плазмохимических процессов. Параметры ускорителя: энергия электронов 400–500 кэВ, длительность импульса на полувывоте 60 нс, энергия в импульсе до 200 Дж, частота до 5 Гц. Плазмохимический реактор (ПХР) представляет собой цилиндрическую закрытую камеру объемом 6 л и внутренним диаметром 14 см. Инжекция электронного пучка в плазмохимический реактор осуществлялась с торца реактора через анодную фольгу. Перед напуском смеси объем ПХР откачивался форвакуумным насосом, давление фиксировалось вакуумным манометром. Изменение состава смеси контролировалось квадрупольным масс-спектрометром МХ-7304.

В эксперименте использовалась смесь газов $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ атмосферного давления. В качестве калибровочного газа (для масс-спектрометра) применялся аргон (не более 5 %). При воздействии электронного пучка на смесь в реакторе инициировалась цепная реакция окисления водорода, энергия которой расходовалась на синтез оксидов азота. На рис. 3.19 представлены масс-спектры состава смеси до и после воздействия электронного пучка при полной энергии пучка 90 Дж.

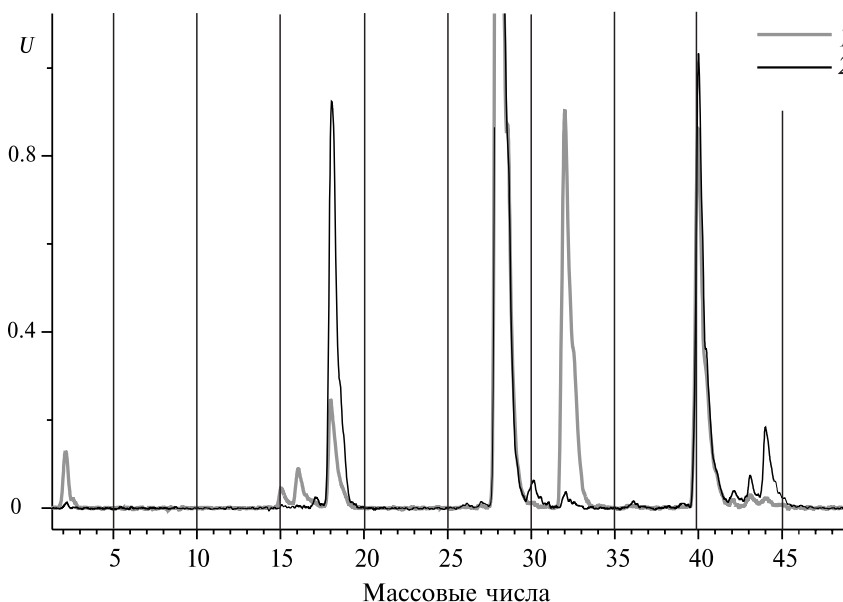


Рис. 3.19. Масс-спектры облучаемой смеси газов до (1) и после (2) реакции при суммарном давлении смеси 400 тор.

Выполненные экспериментальные исследования показали, что при воздействии импульсного электронного пучка на кислород-азот-водородную смесь газов происходит плазмохимическая реакция с образованием оксидов азота. Под действием импульсного электронного пучка реализуется режим парциального окисления азота. Конечные продукты реакции — оксиды азота NO и N₂O. Диоксид азота NO₂ в продуктах реакции не зафиксирован. Энергозатраты на окисление азота составляют 0,11 эВ/мол., что значительно ниже значений, достигнутых другими методами синтеза оксида азота.

В работе [24] рассматриваются плазмохимические процессы окисления азота и образования озона, сопровождающие СВЧ-разряд в сухом воздухе и смесях азота с кислородом. Использовалось импульсное СВЧ-излучение с длиной волны 2.5 см, мощностью 50–200 кВт, длительностью импульса 5–100 мкс и частотой посылок 0.1–50 Гц. СВЧ-разряд в газовой смеси высокого давления (70–760 тор) инициировался диэлектрической пластиной с пониженным порогом поверхностного пробоя. Получено, что энергозатраты на синтез монооксида азота минимальны при равном содержании компонентов в азотно-кислородной смеси и составляют при этом 75 эВ/мол. NO.

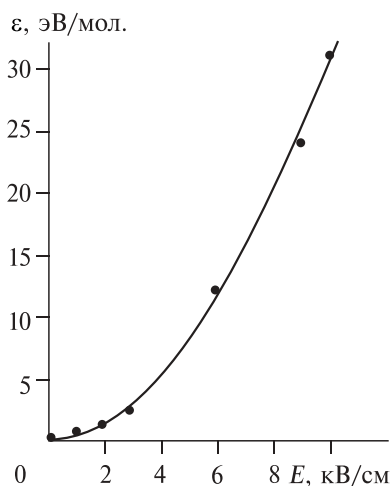
3.4. Конверсия сероуглерода CS₂ в атмосферном воздухе

Цепной механизм протекания реакций обнаружен группой Ю.Н. Новоселова при исследовании разложения сероуглерода под действием импульсного электронного пучка и в несамостоятельном объемном разряде, инициируемом электронным пучком. В [25–28] приведены результаты экспериментальных и теоретических 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 типа используемого пучка и отличающиеся как механизмом, так и конечными продуктами. Экспериментально исследовано влияние на конверсию примеси внешнего электрического поля.

Все эксперименты выполнялись в модельных газовых смесях на основе азота и кислорода. При этом содержание азота N₂ изменялось от 89 до 99 %, кислорода O₂ — от 0.1 до 10 %. Содержание исследуемой примеси CS₂ изменялось от 0.005 до 1 %. Для облучения модельных газовых смесей использовались два ускорителя электронов с разными параметрами. В наносекундном диапазоне времени приме-

нялся малогабаритный ускоритель РАДАН. Генерируемый им пучок электронов имел параметры: энергия электронов 180 кВ, длительность импульса на полувысоте 3 нс, плотность тока пучка 800 А/см^2 , частота следования импульсов до 10 Гц. В ряде экспериментов в облучаемом объеме зажигался несамостоятельный разряд, инициируемый наносекундным пучком электронов. Разряд зажигался в промежутке длиной 1 см при подключении к нему конденсатора емкостью 12 нФ, заряжаемого до напряжения 1–25 кВ. В микросекундном диапазоне времени использовался ускоритель с плазменным катодом. Он формировал радиально расходящийся пучок электронов сечением $\sim 1.5 \text{ м}^2$, с энергией электронов 280–300 кэВ, плотностью тока $0.1\text{--}10 \text{ мА/см}^2$, длительностью импульса 48 мкс. Облучению подвергался объем 170 л, в этом же объеме при длине зазора 10 см зажигался несамостоятельный объемный разряд, поддерживаемый электронным пучком. Максимальная напряженность поля в плазме объемного разряда составляла 5 кВ/см.

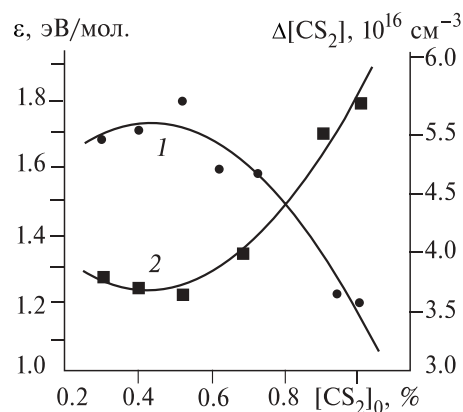
При облучении смеси наносекундным пучком электронов получено, что начальная концентрация CS_2 слабо влияет на угол наклона зависимости концентрации молекул сероуглерода от количества импульсов облучения. Минимальное значение затрат энергии равно 0.8 эВ/мол. , что существенно меньше энергии диссоциации молекулы сероуглерода, равной 7.6 эВ . Исследован также процесс конверсии CS_2 в несамостоятельном объемном разряде, инициируемом наносекундным пучком. На рис. 3.20 представлена зависимость затрат энергии от напряженности поля в столбе объемного разряда.



Получено, что в интервале напряженности электрического поля E от 0 до 1.5 кВ/см значение энергозатрат изменяется незначительно и находится в пределах $0.6\text{--}0.9 \text{ эВ/мол.}$ Это значительно ниже энергии диссоциации как сероуглерода, так и кислорода. Увеличение напряженности поля приводит к значительному росту затрат энергии ϵ , значение которых при $E > 10 \text{ кВ/см}$

Рис. 3.20. Зависимость затрат энергии на удаление одной молекулы примеси от напряженности поля E в столбе несамостоятельного разряда, инициируемого наносекундным пучком электронов.

Рис. 3.21. Зависимости затрат энергии ε (1) и количества удаленных молекул $\Delta[\text{CS}_2]$ (2) от начального содержания сероуглерода в смеси $[\text{CS}_2]_0$ при ее облучении слабotoчным пучком электронов микросекундной длительности.

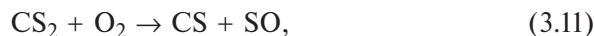


превышает 35 эВ/мол. Низкие значения затрат энергии на конверсию одной молекулы указывают на возможность осуществления цепного процесса.

В режиме облучения смеси слабotoчным пучком микросекундной длительности также зафиксировано линейное снижение концентрации CS_2 с ростом числа импульсов облучения. Зависимости количества удаленных молекул ΔCS_2 и затрат энергии ε от начальной концентрации CS_2 показаны на рис. 3.21. В интервале начальных концентраций $[\text{CS}_2]_0 = 0.3 - 1\%$ затраты энергии на конверсию сероуглерода составляют 1.8 — 1.2 эВ/мол.

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

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



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



При достаточной интенсивности электронного пучка нарабатанного в реакциях (3.16), (3.17) количества радикалов O достаточно для запуска цепного механизма (3.11)–(3.15). При снижении концентрации CS_2 ниже некоторой критической цепной механизм прерывается, атомарный кислород перестает нарабатываться в реакциях (3.14), (3.15) и окисление сероуглерода прекращается. Согласно расчетам, основными продуктами разложения CS_2 являются оксиды серы SO_2 и углерода CO , в небольших количествах образуются NO , SO и S_2 , что и зафиксировано в экспериментах. Присутствие в смеси азота приводит к потере радикалов O в реакциях синтеза оксидов азота:



здесь $N_2(v)$ — колебательно-возбужденные молекулы азота.

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

которых почти полностью контролируется процессом трехчастичного прилипания электронов к молекулярному кислороду.

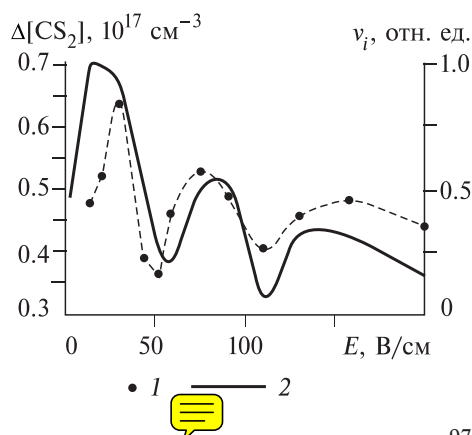
При зажигании объемного разряда, инициируемого электронным пучком наносекундной длительности, влияние напряженности электрического поля проявляется в монотонном снижении количества конвертированных молекул $\Delta[\text{CS}_2]$, что приводит к увеличению затрат энергии. Основной причиной уменьшения $\Delta[\text{CS}_2]$ является ускорение потери атомарного кислорода в реакции (3,7), поскольку с ростом напряженности электрического поля в разряде увеличивается скорость колебательного возбуждения азота в разряде: $e + \text{N}_2 \rightarrow e + \text{N}_2(v)$.

Более сложный характер влияния электрического поля обнаруживается в разряде, поддерживаемом слабым электронным пучком. [29] На рис. 3.22 точками показана зависимость количества конвертировавшихся молекул CS_2 от напряженности электрического поля.

Поскольку убыль молекул сероуглерода в этом режиме связана с образованием кластеров, а кластерными ионами являются ионы O_2^- , характер изменения $\Delta[\text{CS}_2]$ должен определяться скоростью образования кластерных ионов в реакции трехчастичного прилипания: $e + \text{M} + \text{O}_2 \rightarrow \text{M} + \text{O}_2^-$.

Зависимость скорости этого процесса v_i от напряженности внешнего поля имеет ярко выраженный немонотонный характер и показана на рис. 3.22 сплошной линией. Видно, что существует корреляция между экспериментальными точками и расчетной скоростью трехчастичного прилипания v_i . Количественное сравнение по эффективности конверсии CS_2 с экспериментом провести не удалось из-за отсутствия необходимых данных по константам скоростей ионно-молекулярных реакций образования кластеров с участием O_2^- .

Рис. 3.22. Зависимость количества молекул сероуглерода $\Delta[\text{CS}_2]$, удаленных за 30 импульсов пучка электронов микросекундной длительности (точки) и расчетная зависимость скорости v_i генерации отрицательных ионов (O_2^-) (сплошная кривая) от напряженности E электрического поля в несамостоятельном разряде.



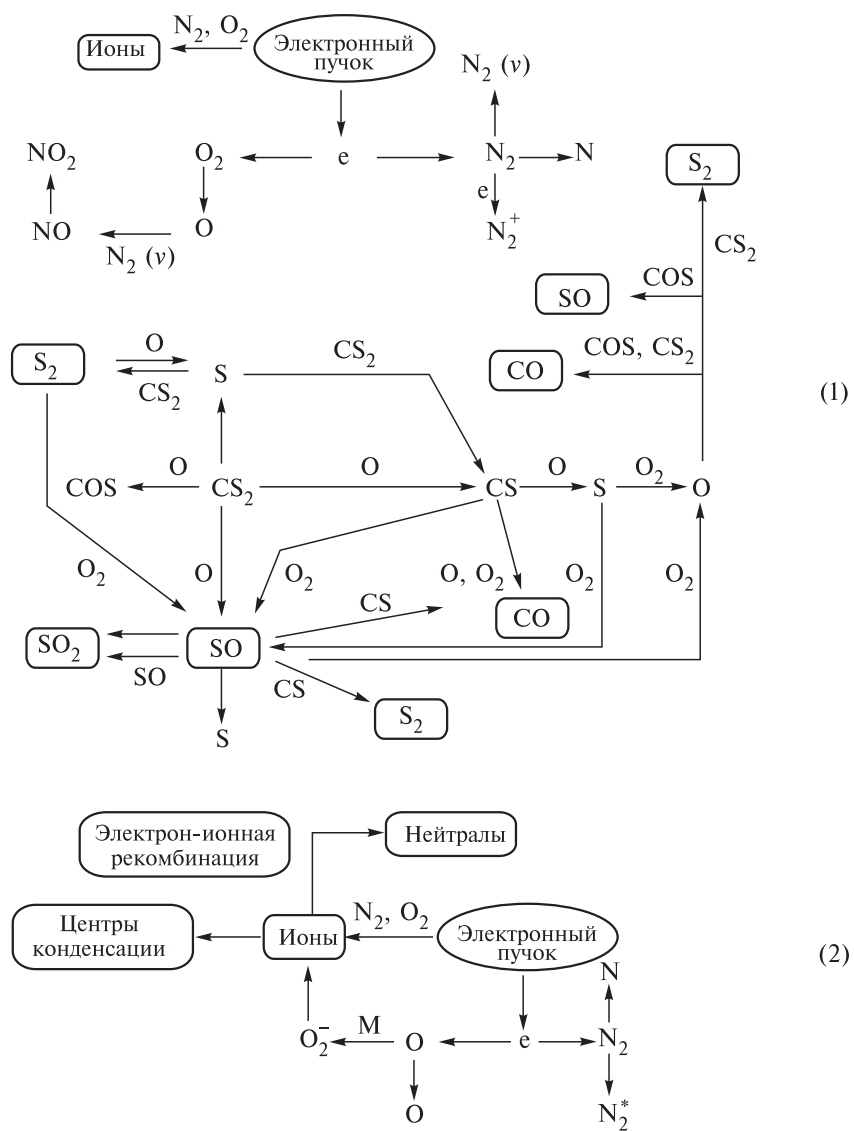


Рис. 3.23. Схема процессов, протекающих в смеси $N_2 + O_2 + CS_2$, при воздействии импульсного электронного пучка длительностью 3 нс (1) и 48 мкс (2).

Для анализа механизмов конверсии CS_2 создана модель плазмохимических процессов, инициируемых импульсными пучками электронов в азотно-кислородной смеси с примесью сероуглерода [30]. На рис. 3.23 представлены схемы основных процессов, протекающих при разложении CS_2 импульсным электронным пучком.

3.5. Разложение органических соединений

Группой Ю.Н. Новоселова выполнены исследования по разложению некоторых органических соединений в плазме, создаваемой импульсным пучком электронов. В [31, 32] представлены результаты экспериментов по удалению паров стирола из воздуха с помощью импульсного электронного пучка наносекундной длительности, а также несамостоятельного объемного разряда. Для проведения опытов использовался наносекундный ускоритель электронов РАДАН, который генерировал пучок электронов с энергией 180 кэВ, током пучка 800 А, сечением 1 см², длительностью импульса 5 нс и частотой следования импульсов 10 Гц. В опытах участвовали модельные смеси на основе азота и кислорода $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 80 : 20$ при атмосферном давлении и комнатной температуре, концентрация паров стирола изменялась от 0.005 до 0.1 %.

Экспериментально получено, что под действием импульсного электронного пучка происходит эффективное разложение стирола. На рис. 3.24 приведена зависимость параметра β от начальной концентрации паров стирола. Коэффициент β показывает, сколько необходимо ввести в газ энергии, чтобы концентрация исследуемой примеси снизилась в 2.71 раза. Энергозатраты на разложение стирола уменьшались от 10 до 2 эВ/мол. при увеличении концентрации от 0.01 до 0.1 %.

При наложении внешнего электрического поля на облучаемый электронным пучком промежуток (в несамостоятельном объемном разряде) энергозатраты изменялись. Экспериментальная зависимость параметра β от напряженности поля в разряде для исходной концентрации 0.03 % приведена на рис. 3.25.

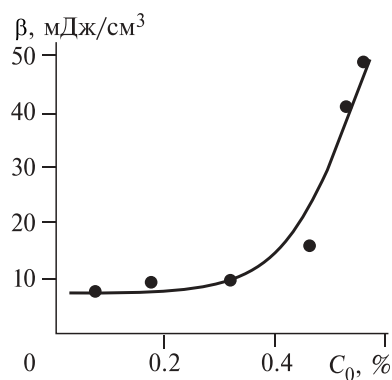


Рис. 3.24. Зависимость параметра β от начальной концентрации паров стирола C_0 .

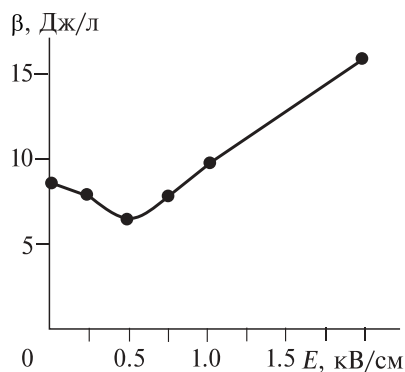


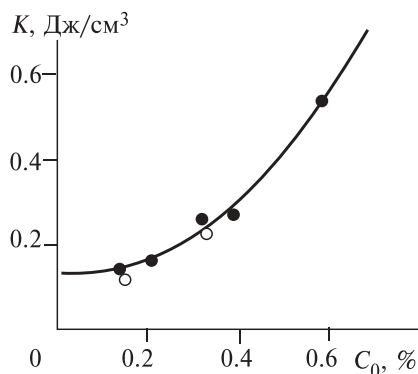
Рис. 3.25. Зависимость параметра β от напряженности электрического поля E .

Видно, что при напряженности 0.5 кВ/см наблюдается минимум затрат энергии. Конечным продуктом конверсии паров стирола является полистирол, зафиксированный в опытах в виде тонкой пленки, покрывающей стенки газовой камеры. В незначительных количествах зарегистрирован так-

же продукт окисления стирола — бензальдегид. Причиной его образования является взаимодействие стирола с озоном и атомарным кислородом, генерируемым под действием электронов пучка.

Экспериментальному исследованию разложения паров стирола в воздухе с помощью стримерного коронного разряда посвящена работа [33]. Для проведения исследований применялся разряд с длительностью импульса напряжения на полувывсоте 60 нс , амплитудой тока $100\text{--}120 \text{ А}$ и напряжения $70\text{--}100 \text{ кВ}$. В опытах использовались модельные смеси на основе азота и кислорода $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 80 : 20$ при атмосферном давлении и комнатной температуре, концентрация паров стирола изменялась от 0.01 до 0.6% . Результаты экспериментов для различных начальных концентраций стирола при степени очистки 90% приведены на рис. 3.26.

Коэффициент K аналогичен параметру β в работе [31] и показывает, сколько необходимо ввести в газ энергии, чтобы концентрация исследуемой примеси снизилась в e раз. Из зависимости на рис. 3.26



видно, что для уменьшения количества стирола в e раз при его начальной концентрации менее 0.01% необходимое значение вводимой в газ энергии составляет около 0.1 Дж/см^3 . Это соответствует энергозатратам коронного разряда на разложение стирола 370 эВ/мол .

Рис. 3.26. Зависимость коэффициента K от начальной концентрации паров стирола C_0 .

Результаты исследования разложения паров метилметакрилата (ММА) в смесях азота с кислородом под действием импульсного пучка электронов представлены в [34]. В качестве источника быстрых электронов использовался наносекундный ускоритель РАДАН. Для смеси паров ММА с азотом и кислородом ($N_2 : O_2 = 80 : 20$) при одинаковом значении введенной в газ энергии 2 Дж/л в области повышенной концентрации ($C_0 = 0.09 \%$) энергозатраты электронного пучка составили около 1.8 эВ/мол. При уменьшении начальной концентрации до 0.02 % затраты энергии возросли до 5 эВ/мол. Авторы отмечают высокую эффективность удаления ММА из загрязненного воздуха с помощью импульсного электронного пучка.

В [35] приведены результаты экспериментального исследования разложения малых количеств акролеина ($CH_2 = CHCOH$) в воздухе, облучаемом импульсным электронным пучком. Для проведения опытов использовалась установка на основе ускорителя РАДАН. Показано, что уменьшение концентрации примеси в зависимости от введенной в газ энергии удовлетворительно описывается экспоненциальным законом. Получено эмпирическое выражение, позволяющее прогнозировать величину **энергетические затраты** при заданной начальной концентрации акролеина и требуемой степени очистки. При начальной концентрации акролеина 0.1 % и степени очистки 80 % значения энергозатрат электронного пучка на одну молекулу составили 2.9 эВ, что также ниже энергии разложения акролеина (3.9 эВ [8]). Важно отметить, что в исходной смеси содержалось всего 0.1 % акролеина, а расчет энергозатрат выполнен из условия использования всей энергии пучка на его конверсию.

На основе самосогласованной модели в [36] проведен численный анализ кинетики плазмохимических реакций, инициируемых в низкотемпературной плазме газового разряда в смеси $CH_4 + O_2$ атмосферного давления. Рассмотрен цепной механизм образования радикалов в ионно-молекулярных процессах с участием молекул воды и кислорода, который позволяет значительно сократить затраты энергии на получение продуктов окисления. Показано, что в условиях несамостоятельного разряда атмосферного давления, инициируемого электронным пучком, энергозатраты на образование молекулы метанола могут быть в 4–5 раз меньше, чем в самостоятельном разряде, и составлять несколько единиц электрон-вольт.

3.6. Разложение фторидных соединений

Фторидные соединения широко используются в технологических переделах производства редкоземельных металлов, изотопного обогащения [37]. Наиболее энергоемкая стадия такого процесса — восстановление металла из его фторидного соединения. Перспективно использование неравновесных процессов, позволяющих снизить **непроизводственные** потери.

Экспериментальному исследованию разложения фторидных соединений под действием импульсного электронного пучка посвящены работы А.И. Пушкарева и Г.Е. Ремнева. В [38] приведены результаты опытов по разложению гексафторида серы в смеси с азотом, представлены данные по изменению состава смеси газов в реакторе, измеренные масс-спектрометром, энергозатраты электронного пучка на диссоциацию фторидного соединения. Проведено термодинамическое моделирование низкотемпературной плазмы N_2 и SF_6 газовых сред при инъекции электронного пучка.

Экспериментальные исследования по разложению гексафторида серы выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [23]. Кинетическая энергия электронов составляла 450–500 кэВ, полная энергия электронов за один импульс в данных экспериментах равнялась 90 Дж. Длительность импульса на полувысоте 60 нс, диаметр пучка 5 см, плотность электронного тока на входе реактора не превышала 0,4 кА/см². Электронный пучок инжестировался в замкнутый реактор через анодную фольгу (Al, 130 мкм) с торца. Реактор — цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 14 см и объемом 3 л. Давление в реакторе и энергоклад электронного пучка в газ контролировали малоинерционным дифференциальным датчиком давления [39]. Состав исходной реагентной смеси и изменение состава смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка измеряли масс-спектрометром MX-7403. Выходной сигнал масс-спектрометра передавался на компьютер через АЦП «Лан-7» с гальванической развязкой. Изменение содержания компонентов газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика масс-спектра.

Выполненные экспериментальные исследования показали, что в условиях плазмы импульсного электронного пучка эффективно происходит разложение гексафторида серы. Для смеси $SF_6 + N_2 + Ar$ получено, что энергозатраты электронного пучка на диссоциацию одной молекулы SF_6 составили 5 эВ. Аргон использовали для нормирования масс-спектров. Энергозатраты электронного пучка на разложение гексафторида серы в смеси с азотом были меньше стан-

дартной энтальпии образования SF_6 , равной 1207 кДж/моль (12,4 эВ/мол.) [8]. Это указывает на реализацию цепного процесса, инициируемого импульсным электронным пучком. При радиоллизе импульсным электронным пучком смеси гексафторида серы с азотом не зафиксирована убыль азота. Следовательно, источником энергии на разложение гексафторида серы была не экзотермическая реакция синтеза трифторида азота, а другие экзотермические процессы. Вероятно, что наиболее существенный вклад в разложение гексафторида серы вносит ионно-кластерный механизм цепной реакции. Наличие атомов серы и буферного газа (азота, гексафторида серы и др.) способствует формированию кластеров.

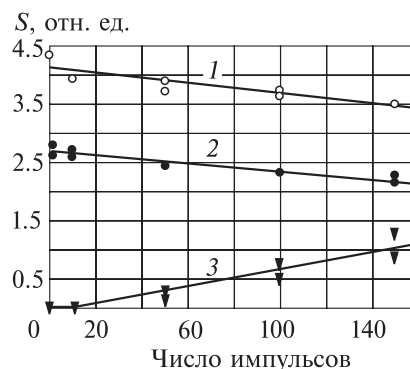
В [40] представлены результаты экспериментального исследования разложения гексафторида серы в смеси с водородом под действием импульсного электронного пучка. Приведены данные изменения состава смеси газов в реакторе, измеренные масс-спектрометром, затраты энергии электронного пучка на диссоциацию фторидных соединений. Проведено математическое моделирование низкотемпературной плазмы H_2 и SF_6 газовых сред при инжекции электронного пучка. Работы выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500. Реактор — цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 14 см и объемом 3 л.

Проведенные исследования разложения гексафторида серы в смеси с водородом под действием импульсного электронного пучка показали, что радиолиз SF_6 протекает по цепному механизму. Значения затрат энергии электронного пучка на разложение SF_6 меньше 2 эВ/мол. 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. 3.27 отражено изменение площади пиков, соответствующих гексафториду серы, водороду и димеру серы, с увеличением поглощенной дозы импульсного электронного пучка.

Расчет низкотемпературной плазмы H_2 и SF_6 осуществлен на

Рис. 3.27. Зависимость площади пиков от числа импульсов электронного пучка.

1 — гексафторид серы SF_6^+ ; 2 — H_2^+ ; 3 — димер серы $2S^+$. Значения площади пика водорода увеличены в 20 раз, димера серы — в 50 раз.

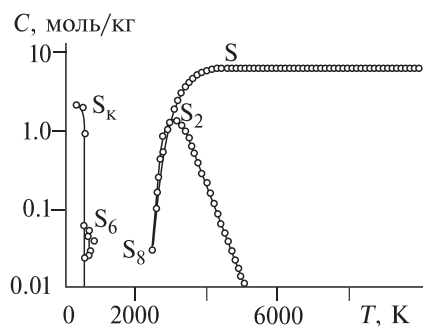


компьютере с использованием автоматизированной системы термодинамических расчетов «TERRA» [41]. Расчеты выполнялись для интервала температур 300...10000 К и интервала давлений исходной смеси 0,01–0,1 МПа. Конечным результатом расчетов стали значения равновесных мольных концентраций химических соединений (моль/кг), образование которых в данных условиях термодинамически возможно. На их основе построены графики зависимостей мольных концентраций образующихся химических соединений исследуемой системы от температуры и давления. Расчеты проводились для смесей H_2 и SF_6 в следующих мольных соотношениях: $S : F : H = 32 : 114 : 2$. Часть данных расчетов приведена на рис. 3.28.

В случае плазмы H_2 и SF_6 в области низких температур стабильными продуктами разложения гексафторида серы в смеси с водородом являются HF , H_2F_2 и SF_4 . Расчеты показывают возможность образования конденсированной фазы мономера серы, димера серы и других кластеров. В равновесных условиях в области низких температур димер серы и другие кластеры распадаются.

В [40, 42–44] представлены результаты экспериментального исследования разложения гексафторида вольфрама в смеси с азотом под действием импульсного электронного пучка. Приведены данные изменения состава смеси газов в реакторе, измеренные масс-спектрометром, затраты энергии электронного пучка на диссоциацию фторидных соединений. Проведено математическое моделирование низкотемпературной плазмы H_2 и SF_6 газовых сред при инжекции электронного пучка.

Работы выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500. Электронный пучок инжектировался в замкнутый реактор через анодную фольгу (Al, 130 мкм) с торца. Реактор — цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 14 см и объемом 3 л. Состав и изменение смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка измеряли масс-спектрометром MX-7403. Выходной сигнал масс-спектрометра передавался на компьютер через АЦП с гальванической развязкой. Изменение содержания компонен-



тов масс-спектрометра передавался на компьютер через АЦП с гальванической развязкой. Изменение содержания компонен-

Рис. 3.28. Расчетные значения мольных концентраций серы в низкотемпературной плазме H_2 и SF_6 .

S_2 — димер серы; S_k — сера в конденсированном состоянии.

тов газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика.

При инъекции электронного пучка в плазмохимический реактор, наполненный смесью $WF_6 + N_2 + Ar$, зафиксировано образование пленки на стенках реактора. После напуска воздуха она приобрела темно-синий цвет. Толщина пленки, определенная методом вторичной ионной масс-спектрометрии, составляла около 1 мкм, поэтому цвет пленки в основном определялся ее химическим составом, а не толщиной. Оксиды, фториды и оксифториды вольфрама, как и большинство соединений поливалентных металлов, имеют разнообразную окраску. Гексафторид вольфрама бесцветен, WF_4 — красно-коричневый, WOF_2 — черного цвета; WOF_4 — бесцветен. Известно, что соединение $WO_{2,96}F_{0,04}$ имеет темно-синий цвет [45].

Рентгеноструктурный анализ вещества пленки подтвердил, что это $W_{20}O_{58}$ (определение по 9–11 пикам). Следовательно, при напуске воздуха в реактор происходит окисление осажденного вольфрама до $W_{20}O_{58}$. Для компактного вольфрама в присутствии кислорода характерно окисление до диоксида вольфрама [46]. Однако выполненные исследования разложения гексафторида вольфрама и тетрахлорида кремния импульсным электронным пучком показали, что в наших условиях металлы из газофазных соединений восстанавливаются в основном с образованием ультрадисперсных частиц.

Средняя плотность покрытия, образуемого на стенках реактора после инъекции электронного пучка, составляла $6 \pm 0,5$ г/см³ при плотности металлического вольфрама 18,6–19,1 г/см³ [47]. Это также указывает на высокую дисперсность образуемого покрытия. Ультрадисперсные порошки вольфрама, имеющие размеры менее 10 мкм, пирофорны и сгорают на воздухе с образованием высшего оксида [46].

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 [8]) на восстановление вольфрама из WF_6 при воздействии импульсного электронного пучка является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе. При исследовании затухания звуковых волн, формируемых в реакторе при инъекции электронного пучка, установлено, что коэффициент поглощения звуковых волн при вводе электронного пучка в газофазный гексафторид вольфрама в 14–15 раз выше, чем расчетное значение с учетом затухания гармонических колебаний в замкнутом цилиндрическом реакторе [39]. На рис. 3.29 приведена зависимость

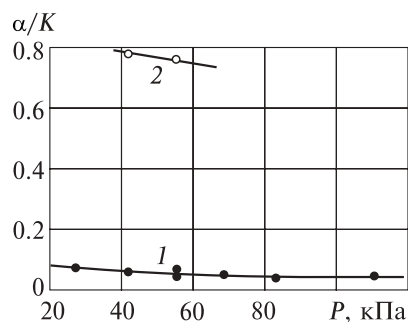


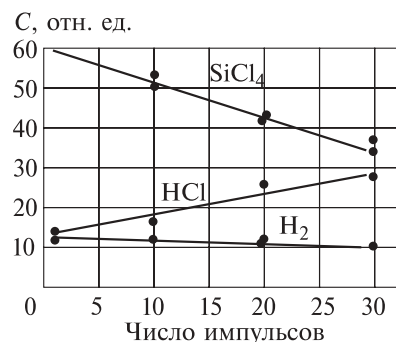
Рис. 3.29. Зависимость нормированного коэффициента поглощения звука (α/K) в реакторе от давления.
1 — N_2 , Ar, O_2 ; 2 — WF_6 .

коэффициента поглощения энергии звуковых колебаний в реакторе от давления для разных газов.

Для сопоставления коэффициентов поглощения в разных газах значение α нормировали на коэффициент K , учитывающий теплофизические свойства газов [39]. Точки соответствуют экспериментальным данным, кривая 1 — расчет по формуле, учитывающей поглощение при отражении от торцов реактора и боковых стенок при распространении вдоль реактора. Для азота, аргона и кислорода расхождение расчетных и экспериментальных значений не превышает 30 %. Кривая 2 соответствует экспериментальным значениям коэффициента поглощения звуковых волн в парофазном гексафториде вольфрама. Значительное увеличение коэффициента поглощения при этом может быть обусловлено образованием кластеров в реакторе при инжекции электронного пучка.

3.7. Разложение тетрахлорида кремния

Исследования процессов разложения газофазного тетрахлорида кремния в смеси с водородом и аргоном проведены А.И. Пушкаревым и Г.Е. Ремневым при воздействии импульсного электронного пучка со следующими параметрами: энергия электронов 300 кэВ, ток пучка в максимуме 6 кА, длительность импульса на полувывоте 60 нс, плотность тока на входе реактора не более 0,4 кА/см². При воздействии на



смесь $SiCl_4 + H_2 + Ar$ с увеличением числа импульсов зарегистрирована убыль тетрахлорида кремния и наработка хлористого водорода. Изменение состава смеси газа в реакторе с увеличением числа импульсов приведено на рис. 3.30. Состав ис-

Рис. 3.30. Зависимость содержания компонентов смеси в реакторе от поглощенной дозы (числа импульсов) электронного пучка.

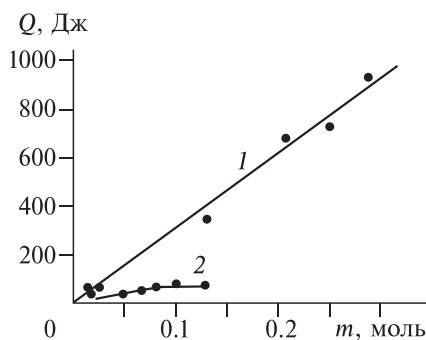
ходной смеси газов и продукты реакции определяли по показаниям масс-спектрометра МХ-7304.

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 существенно меньше энергии диссоциации тетрахлорида кремния, равной 6.6 эВ [48].

Процесс разложения тетрахлорида кремния при воздействии импульсного электронного пучка имел ряд особенностей. Нагрев продуктов плазмохимического процесса (контролируемый по изменению давления в замкнутом реакторе [39]) происходил до температуры, значительно превышающий нагрев только электронным пучком. Зависимость энергии, затраченной на нагрев газа в реакторе при инъекции электронного пучка, от массы (или соответственно **давления** в замкнутом реакторе) исследуемого газа показана на рис. 3.31.

Кривая 1 соответствует парофазному SiCl_4 или его смеси с аргоном и водородом (в этом случае m — парциальная масса тетрахлорида кремния), кривая 2 — аргону и азоту. Для предотвращения конденсации SiCl_4 на стенках при давлении выше 200 тор (давление насыщенных паров при 30 °С) реактор нагревали до температуры 60 °С (температура кипения SiCl_4 при нормальных условиях 57 °С [48]). Зависимость энергозатрат электронного пучка от массы газа для азота и аргона имеет обычный вид — рост в области низких давлений (200–600 тор в используемом реакторе, для электронов с энергией 300 кэВ), когда пробег электронов пучка и электронов ионизационного каскада превышает длину реактора. Часть энергии пучка в этом случае поглощается задней стенкой реактора. Когда давление выше 600 тор (масса более 0.08 моля), электронный пучок практически полностью поглощается в газе и на кривой 2 (см. рис. 3.31)

Рис. 3.31. Зависимость энергии, затраченной на нагрев газа в реакторе при инъекции электронного пучка, от массы газа в плазмохимическом реакторе — SiCl_4 (1), аргона, азота — (2). Энергия электронного пучка в импульсе 90 Дж.



наблюдается плато. Максимальная энергия, затраченная на нагрев газа и измеренная по скачку давления, составляет 70 Дж.

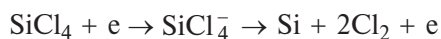
Согласно показаниям датчика давления, расчет значений энергии, затраченной на нагрев тетрахлорида кремния и его смеси с другими газами при инъекции электронного пучка (кривая 1 на рис. 3.31), показал, что в этом случае выделение энергии на порядок превышает полную энергию пучка и не может быть объяснено только поглощением электронного пучка в газе. Кроме того, ход зависимости 1 в исследуемом диапазоне давлений (и масс газа) отличается от кривой 2 (см. рис. 3.31), что также свидетельствует о другом источнике нагрева SiCl_4 , кроме нагрева электронным пучком.

Причиной низких затрат энергии пучка на разложение SiCl_4 (существенно меньших энергии диссоциации тетрахлорида кремния, равной 6.6 эВ [48]) и значительный нагрев газа является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе с выделением энергии.

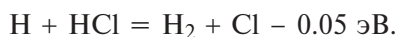
В условиях описываемых экспериментов за счет диссоциации тетрахлорида кремния электронным ударом:



или диссоциативного прилипания низкоэнергетичных электронов:



образуется атомарный хлор, который в смеси с молекулярным водородом инициирует протекание реакций, важнейшие из которых (аналогично низкотемпературной гомогенной реакции хлора с водородом [49, 50]) следующие:



Возможной причиной убыли тетрахлорида кремния является синтез трихлорсилана. Замещение хлора в SiCl_4 на водород с образованием трихлорсилана происходит при температуре 400 °С в присутствии катализаторов (алюминий или цинк) [48]. При инъекции СЭП в смесь тетрахлорида кремния с водородом температура газа повышалась не более чем на 50 °С, поэтому фиксируемая убыль SiCl_4 в реакции



в условиях описываемых экспериментов маловероятна. Кроме того, в газофазных продуктах реакций, протекающих сразу после инъекции СЭП, образование трихлорсилана, соответствующее убыли того же количества тетраглорида кремния, не обнаружено (измерение масс-спектрометром и хроматографом). Эффективное образование SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 и силанов, как показали выполненные исследования, происходит в сконденсированных продуктах реакции (измерение методом выпаривания). Более подробно эти результаты изложены в работе [42].

Анализ экспериментальных работ, посвященных разложению различных соединений (NO , NO_2 , SO_2 , CO , **CS** и др.) импульсным электронным пучком показал, что во многих случаях энергзатраты электронного пучка на разложение одной молекулы газа ниже ее энергии диссоциации. Полученные результаты авторы работ объясняют с позиции организации цепных плазмохимических процессов под воздействием электронного пучка или с точки зрения каталитического действия неравновесной плазмы, формируемой импульсным электронным пучком.

Глава 4. **КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ**

Переработка природного и попутного углеводородного газа является наиболее важной задачей современной химии газов. Геологические исследования последних лет показали, что доминирующую роль в образовании существующих запасов природного газа играют не только биогенные процессы образования метана, но и продолжающаяся дегазация нашей планеты [1]. В результате до 2 трлн м³ газа, а это уровень его современной мировой добычи, ежегодно поступает в земную кору и затем частично теряется атмосферой. Это позволяет рассматривать природный газ в качестве частично возобновляемого ресурса, что в корне меняет его положение как энергетического ресурса. Кроме того, наряду с увеличением разведанных мировых запасов традиционного природного газа, составляющих около 150 трлн м³ (потенциальные запасы превышают этот показатель примерно в 5 раз), имеются огромные нетрадиционные ресурсы природного газа. Запасы шахтного метана оцениваются примерно в такую же величину, как и традиционные запасы, а его ежегодная добыча в США уже достигла 35 млрд м³. Но главный потенциальный резерв — запасы природного газа в виде твердых газовых гидратов, которые по оценкам на два порядка превышают запасы традиционного газа. Поэтому природный газ становится одним из главных ресурсов человечества на достаточно продолжительный период.

Одной из актуальных проблем, которую нужно решить при разработке современных технологий в крупнотоннажном производстве химической промышленности, металлургии и др. отраслях производства, является повышение производительности оборудования при снижении энергопотребления. В химическом производстве повышение производительности установки достигается в основном за счет повышения температуры технологического процесса, так как любой химический процесс в рамках классической кинетики при этом экспоненциально ускоряется в соответствии с законом Аррениуса. Значительно повысить температуру в зоне реакции позволяет совмещение реакционной зоны с зоной, в которой тем или иным способом создается плазма. Это обеспечивает локальное нагрева-

ние реагентов до высоких температур без нагрева стенок реактора, а также позволяет осуществить селективное возбуждение электронных и/или колебательных уровней молекул газов-реагентов. Данные условия могут быть реализованы при возбуждении реагентной газовой смеси электронным пучком, в дуговом и барьерном разряде, высокочастотном и СВЧ-плазмотроне.

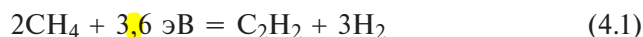
На настоящий момент выполнено много экспериментальных и теоретических исследований конверсии метана в разных видах разряда и при воздействии непрерывного и импульсного электронного пучка. Это позволяет выявить специфику протекания реакций разложения метана в низкотемпературной плазме разряда. В данном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

4.1. Пиролиз метана

В разделе 2.2 рассмотрены результаты экспериментального исследования пиролиза метана при реализации цепного механизма. В данном разделе приведены результаты экспериментальных исследований, в которых затраты энергии разряда на разложение метана значительно выше энергии его диссоциации, что указывает на радикальный механизм конверсии.

Синтез ацетилена из метана, а также из смеси газов, содержащей метан, представляет собой один из примеров органического синтеза в электрическом разряде, осуществленного на практике в значительных масштабах и успешно конкурирующего с обычным, карбидным методом получения ацетилена.

В стандартных условиях на проведение реакции



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

В [2] проведен теоретический расчет равновесной концентрации продуктов C_2 пиролиза метана в зависимости от температуры в реакторе и кинетики процесса пиролиза (рис. 4.1). Расчет выполнен для равновесных условий.

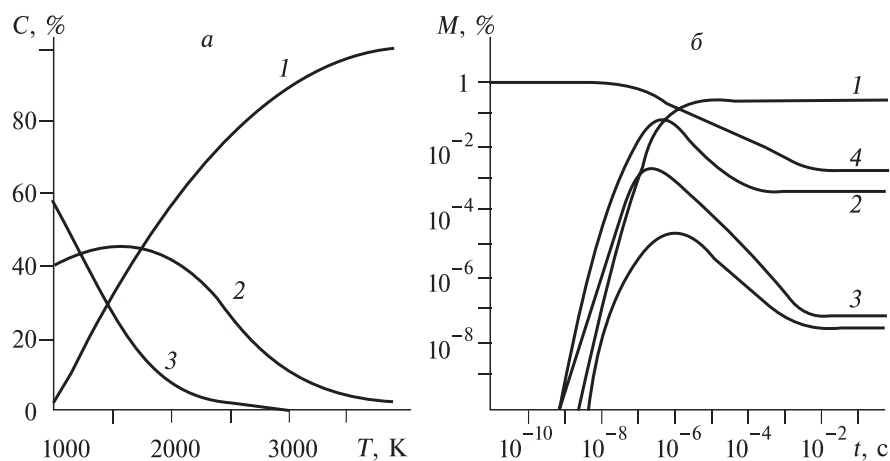


Рис. 4.1. Моделирование пиролиза метана в равновесных условиях. Расчет выполнен для давления 1 атм.

a — состав продуктов при разной температуре разложения; *б* — изменение во времени мольного содержания компонентов при температуре пиролиза 3000 К; 1 — C_2H_2 ; 2 — C_2H_4 ; 3 — C_2H_6 ; 4 — CH_4 .

В настоящее время наиболее изучен и технологически отработан плазмохимический процесс синтеза ацетилена при пиролизе метана в плазме дугового разряда постоянного тока. Здесь получена степень конверсии метана 95–98 % при селективности синтеза ацетилена 90–95 % [3]. Процесс синтеза протекает в равновесных условиях. В работе [3] показано, что в экспериментальных условиях (температура 2000 °С, степень конверсии метана 100 %, селективность по ацетилену 98.5 %) энергозатраты на проведение реакции (1) могут составлять 2 эВ/мол CH_4 , что является нижним пределом энергозатрат на пиролиз метана в равновесных условиях. Авторы [3] приводят обзор экспериментальных данных синтеза ацетилена из метана, полученных на других установках (таб. 4.1).

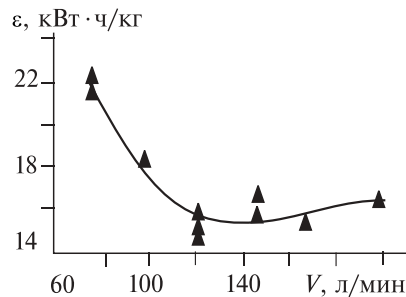
Таблица 4.1

Процесс синтеза	Исходный газ	Плазмообразующий газ	Степень конверсии	Селективность C_2H_2	Энергозатраты	
					на синтез C_2H_2 эВ/мол.	на разложение CH_4
DC plasma*	CH_4	Ar	92.9 %	80.1 %	18.8	12.6
Huels DC arc**	Природный газ	CH_4	70.5 %	72.9 %	3.1	3.1
DC plasma	CH_4	H_2	95 %	84 %	4.0	2.5
DC plasma	CH_4	Ar	90 %	95 %	6.2	3.7

* DC plasma — процесс, использующий дуговой разряд постоянного тока в инертном газе (Ar).

** Huels DC arc — процесс, использующий дуговой разряд постоянного тока в метане.

Рис. 4.2. Зависимость энергозатрат на синтез ацетилена от скорости подачи метана.



При оптимизации режима конверсии метана в ацетилен в плазме дугового разряда постоянного тока [3] получено, что энергозатраты на разложение метана составляют 4,2 эВ/мол. На рис. 4.2 приведена зависимость энергозатрат на синтез ацетилена от скорости подачи газа.

Авторы [3] отмечают, что дальнейшая оптимизация режима подачи метана в реактор и снижение тепловых потерь позволят снизить энергозатраты на разложение метана до 2,6 эВ/мол. Это значение близко к теоретическому пределу реакции (4.1) и меньше, чем в промышленной установке плазмохимического синтеза ацетилена по методу Huels (см. табл. 4.1).

С целью синтеза высокомолекулярных углеводородов при пиролизе метана выполнено много исследований по его разложению в импульсных разрядах. Известно, что основная часть энергии электрического разряда сосредоточена в поступательном движении электронов плазмы. При взаимодействии электронов с молекулами реагентного газа, в частности с метаном, эта энергия передается на внутренние степени свободы молекул — возбуждение электронной подсистемы, колебательных движений атомов в многоатомных молекулах и т. д. При этом реализуется неравновесное возбуждение молекул метана, что может изменить характер протекающих химических процессов по сравнению с равновесным термическим разложением.

Таблица 4.2

Тип разряда	Исходная смесь газов	Энергозатраты эВ/мол.
Дуговой разряд постоянного тока	CH ₄	3.3
Импульсный разряд:	CH ₄ + O ₂	29
	CH ₄ + CO ₂	15.5
	CH ₄	8.5
Коронный разряд постоянного тока	CH ₄ + воздух + C ₂ H ₆	10.7
Тлеющий разряд	CH ₄ + O ₂	18.1
Импульсный коронный разряд	CH ₄ + CO ₂	24–66
Однородный импульсный тлеющий разряд:	CH ₄	9.1
	CH ₄	10.3

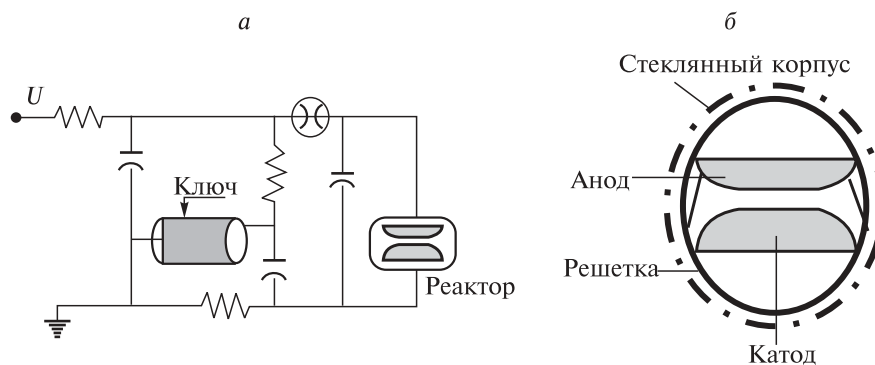
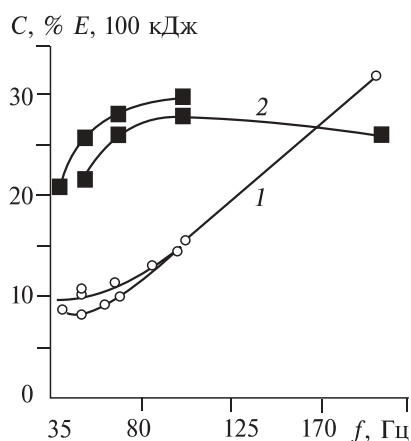


Рис. 4.3. Электрическая схема установки конверсии метана и конструкция реактора.

В [4] представлен обзор работ по конверсии метана в разных видах разряда. Экспериментальные данные по энергозатратам на конверсию метана приведены в табл. 4.2. Здесь же показаны результаты исследования конверсии метана в импульсном тлеющем разряде (28 кВ, 60 нс) с преионизацией коронным разрядом.

На рис. 4.3 приведены электрическая схема установки по конверсии метана и конструкция реактора.

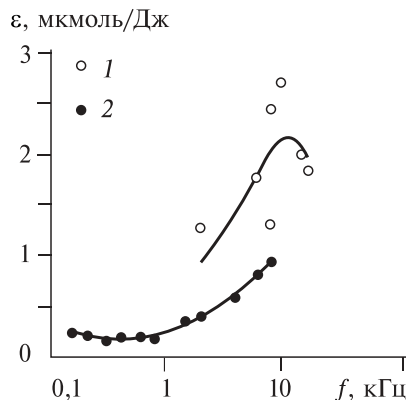
Скорость протока метана в экспериментах изменялась от 5 до 27 см³/мин. Основные продукты конверсии метана — водород, ацетилен, этилен и этан. На рис. 4.4 представлены зависимости степени конверсии метана и энерговклада разряда в газ от частоты следования импульсов разряда. Энергозатраты на конверсию метана составили 9.1 эВ/мол. при частоте следования импульсов 50 Гц (см. табл. 4.2).



Теоретическому анализу и экспериментальным исследованиям пиролиза метана в импульсном разряде посвящены работы [2, 5, 6]. В [5] выполнены экспериментальные исследования пиролиза метана в двухострийном реакторе и коаксиальном цилиндрическом реакторе. Авторы отмечают, что в процессе разряда формируется

Рис. 4.4. Зависимость степени конверсии метана (1) и энерговклада (2) разряда в газ от частоты следования импульсов.

Рис. 4.5. Зависимость эффективности пиролиза метана в импульсном разряде от частоты следования импульсов для двухострийного (1) и коаксиального (2) реакторов.



импульсная корона и затем искровой пробой. Основной энерговыход в газ происходит на стадии искровой пробоя. На рис. 4.5 приведены зависимости эффективности пиролиза метана в импульсном разряде от частоты следования импульсов.

Лучшие результаты получены в двухострийном реакторе. При эффективности конверсии метана $2.73 \cdot 10^{-6}$ моль/Дж энергозатраты на разложение составили 3.8 эВ/мол. Эта величина близка к результатам, полученным при пиролизе метана в дуговом плазматроне [3]. Но степень конверсии метана составила 23.5 % при селективности синтеза ацетилена 85 %, что хуже результатов, приведенных в [3].

Исследования разложения метана в барьерном, коронном и искровом разрядах описаны в [7]. Схемы используемых реакторов показаны на рис. 4.6.

Энергозатраты на конверсию метана в барьерном и коронном разрядах одинаковы и равны 52 эВ/мол. В искровом разряде энергозатраты на разложение метана существенно меньше и составили 6.1 эВ/мол. На рис. 4.7 приведены зависимости степени конверсии метана для исследованных типов разрядов от энергозатрат.

В искровом разряде основной продукт конверсии — ацетилен, а в барьерном и коронном разрядах синтезировался широкий набор углеводородов C_2 с низкой селективностью. Авторы отмечают, что

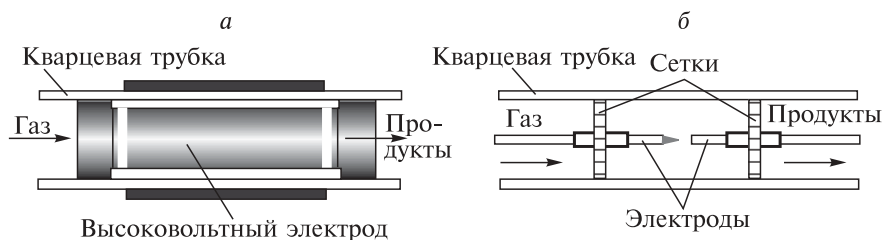


Рис. 4.6. Схематическое изображение реакторов: с барьерным разрядом (а) и коронным или искровым разрядом (б).

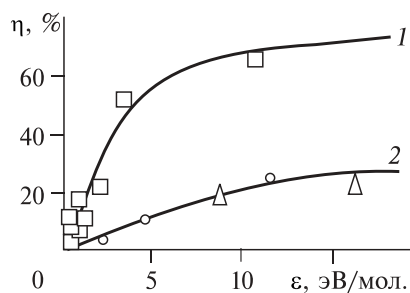


Рис. 4.7. Зависимость степени конверсии метана от энергозатрат для искрового разряда (1), барьерного и коронного разрядов (2).

температура в области искрового разряда, определенная методом оптической спектроскопии, не превышала 460 К, поэтому разложение метана происходило в не-

равновесных условиях под действием электронного удара. Но высокие энергозатраты, значительно превышающие затраты энергии на пиролиз метана в дуговом разряде [3], указывают на то, что неравновесные условия, реализуемые в искровом разряде, не играют особой роли в снижении затрат энергии на разложение метана.

В [8] представлены результаты экспериментального исследования плазменного пиролиза при воздействии импульсного электронного пучка. Исследования выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [9]. Параметры электронного пучка: кинетическая энергия электронов 500 кэВ, длительность импульса на полувысоте 60 нс, энергия в импульсе 100 Дж, частота следования импульсов 0.5 Гц, диаметр пучка 5 см. Реактор — цилиндр из кварцевого стекла с внутренним диаметром 14 см и объемом 6 л. Состав продуктов плазменного пиролиза метана анализировали на ИК-спектрометре “Nicolet 5700” в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} . Газовая кювета с окнами из КВг наполнялась исследуемым газом при давлении 1 атм. Оптическая длина 10 см, число измерений 100 с последующим усреднением. Амплитуда пиков калибровалась по эталонной смеси метана с ацетиленом. Основными продуктами пиролиза

метана при воздействии импульсным электронным пучком были этилен и ацетилен. На рис. 4.8 приведены зависимости массы синтезированного из метана этилена и ацетилена от числа импульсов электронного пучка.

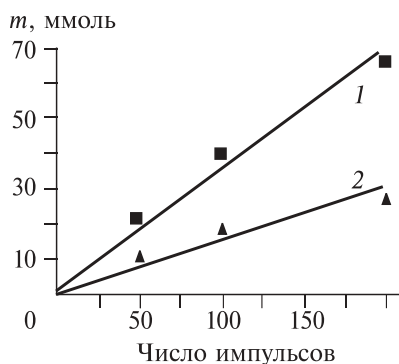


Рис. 4.8. Зависимость массы синтезированного ацетилена (1), $\nu = 730 \text{ см}^{-1}$, и этилена (2), $\nu = 949 \text{ см}^{-1}$, от числа импульсов электронного пучка.

При условии, что вся энергия пучка электронов расходуется на конверсию метана, а продуктами конверсии являются ацетилен и этилен, энергозатраты на разложение метана составляют 125 эВ/мол. Но реально поглощается в газе не более 15 % энергии пучка [10], тогда энергозатраты электронного пучка, поглощенного в газе, составят около 18 эВ/мол. метана.

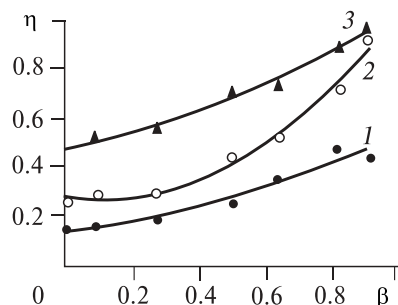
Перспективным направлением управления газозафазными химическими процессами является использование колебательного возбуждения исходных молекул [11]. В [12] представлены результаты разложения метана в смеси с азотом в плазме ВЧ-разряда (13.56 МГц). Основное внимание уделено исследованию возможности использования колебательного возбуждения молекул N_2 в плазме разряда для неравновесного разложения метана. Отмечено, что при содержании азота в смеси выше 80 % эффективность разложения метана выше, чем для чистого метана. Для объяснения механизма синтеза HCN предложен цепной механизм с участием колебательно-возбужденных молекул азота. На рис. 4.9 представлены зависимости степени конверсии метана в плазме ВЧ-разряда от парциального состава смеси. Относительная концентрация азота β в исходной смеси газов равна $\beta = [N_2]/([N_2] + [CH_4])$. Для 50 % смеси метана с азотом, мощности разряда 300 Вт степень конверсии составляет 0,7. Это соответствует затратам энергии на конверсию метана $3.5 \cdot 10^3$ эВ/мол. Аналогично получим, что при 10 % концентрации метана в смеси, мощности 300 Вт и степени конверсии 0.9 удельные энергозатраты на разложение метана составят 2700 эВ/мол.

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

В [13] приведены результаты исследования конверсии метана в смеси с аргонном в плазме высокочастотного скользящего разряда (13.56 МГц, 20–60 тор). Зависимость степени конверсии метана в плазме разряда от парциального содержания метана показана на рис. 4.10.

Рис. 4.9. Зависимость степени конверсии метана η от относительной концентрации азота β в исходной смеси газов.

Исходное давление 23 тор, скорость подачи $55 \text{ см}^3/\text{мин}$. Мощность разряда: 120 Вт (1), 200 Вт (2) и 300 Вт (3).



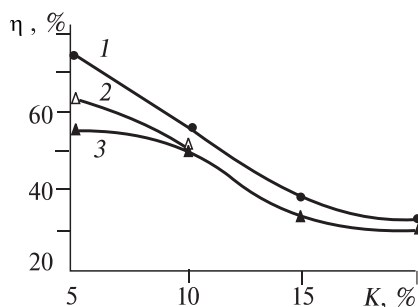


Рис. 4.10. Зависимость степени конверсии метана η в плазме ВЧ скользящего разряда от содержания метана в смеси $\text{CH}_4 + \text{Ar}$.

Мощность разряда 50 Вт, скорость потока смеси газов $50 \text{ см}^3/\text{с}$, давление 20 (1), 30 (2) и 60 тор (3).

Основными продуктами конверсии в этих опытах являлись предельные углеводороды C_2 ,

концентрация которых соотносилась как $[\text{C}_2\text{H}_2] > [\text{C}_2\text{H}_4] > [\text{C}_2\text{H}_6]$. При концентрации метана в исходной смеси 5 % и степени конверсии 75.3 % затраты энергии на разложение метана составили 11.6 эВ/мол. При повышении давления до 60 тор степень конверсии уменьшилась до 32.7 %, при этом энергозатраты также уменьшились до 5.2 эВ/мол.

Пиролиз метана в высокомолекулярные углеводороды. В [14] приведены результаты исследования разложения метана и пропанобутановой смеси в барьерном разряде (35 кВ, 1.5 кГц, реактор коаксиальной конструкции). Конечные продукты конверсии — жидкие углеводороды и водород. Энергозатраты на разложение метана для разных режимов составили 12–33 эВ/мол.

Исследован радиолиз природных и модельных смесей газообразных алканов $\text{C}_1\text{--C}_5$. Облучение проводили непрерывным электронным пучком с кинетической энергией электронов 400 кэВ при избыточном давлении смеси 0.3 атм. в стальном реакторе [15]. Использовался циркуляционный режим облучения — газовая смесь в цикле последовательно облучалась и освобождалась от конденсируемых продуктов и избыточного водорода. Конденсаты, синтезируемые в процессе облучения, имели среднюю молярную массу 100–128 г/моль и представляли собой смеси более 100 изомеров $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ с разветвленной структурой. Выход конденсата при нормальных условиях для сырья со средней молекулярной массой 35–45 г/моль составлял 0.12–0.23 кг/(кВт·ч), что соответствует энергозатратам электронного пучка на разложение исходного сырья 3.2–10 эВ/мол. Авторы работы [15] отмечают, что при увеличении температуры выход конденсата возрастает.

Использование катализаторов в плазменном пиролизе метана. Высокая эффективность термокаталитических процессов конверсии метана и других углеводородных газов стимулировала исследо-

вания по плазменному пиролизу метана в присутствии катализаторов. В работе [16] приведены результаты исследования разложения метана в барьерном разряде в присутствии инертных добавок. Продукты конверсии — этан и водород. Использовались частицы размером 1–2 мм из кварца и гель SiO_2 . На рис. 4.11 приведены зависимости степени конверсии метана в плазме барьерного разряда. При удельном энергокладе 2 Дж/ммоль с учетом степени конверсии затраты энергии на разложение метана в присутствии катализатора составили 52 эВ/мол. В случае отсутствия катализатора энергозатраты равнялись 60 эВ/мол. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что использование катализаторов не дает заметного снижения энергозатрат на пиролиз метана в плазме барьерного разряда.

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

Неравновесный характер воздействия плазмы обнаружен только при воздействии СВЧ-разряда на метан, предварительно нагретый до температуры начала термического разложения метана. В этом случае затраты энергии плазменной энергии на разложение метана значительно меньше энергозатрат в равновесных условиях и составляют менее 1 эВ/мол (см. разд. 2.2).

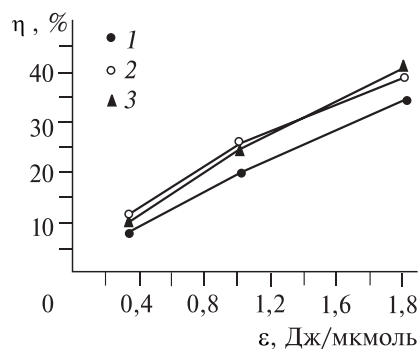


Рис. 4.11. Зависимость степени конверсии метана от удельного энергоклада для смеси $\text{CH}_4 + \text{Ar}$:

1 — без катализатора; 2 — частицы кварца; 3 — SiO_2 гель [16].

4. 2. Парциальное окисление метана

При парциальном окислении метана дополнительных энергозатрат не требуется, так как реакция окисления идет с выделением энергии. В настоящее время ведутся исследования по неполному (парциальному) окислению метана в смеси с кислородом или воздухом при повышенной температуре [1], с применением энергетических установок [17] или химических реакторов сжатия [18]. При протекании реакции парциального окисления метана выделяется энергия и получение синтез-газа можно проводить без дополнительного подвода энергии:

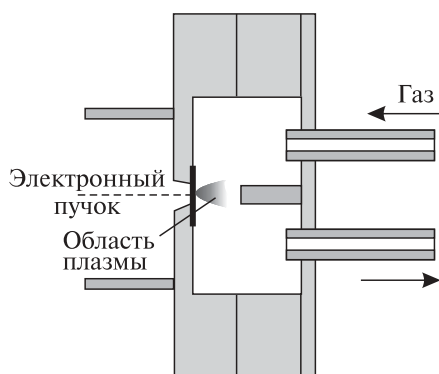


Но при отсутствии внешнего воздействия процесс парциального окисления метана протекает при температуре выше 450 °С и давлении выше 7.5 МПа [1]. Обеспечение таких условий требует больших затрат энергии на нагрев и повышение давления, при этом полный баланс энергии все равно будет отрицательным. Кроме того, при содержании кислорода в исходной смеси газов выше 10 % скорость реакции парциального окисления резко падает, что ограничивает степень конверсии сырья за один проход реакционной зоны.

В разд. 2.3 представлены экспериментальные данные парциального окисления метана при реализации цепного процесса.

В [19] изложены результаты конверсии метана в смеси с кислородом ($\text{CH}_4 : \text{O}_2$ 2 : 1) под действием низкоэнергетичного непрерывного электронного пучка (14 кэВ). На рис. 4.12 показана схема плазмохимического реактора.

Максимальная степень конверсии метана составила 6 % при затратах энергии на получение водорода 2 МДж/моль H_2 . При степени конверсии метана 4 %, скорости



протока газа 5 см³/мин энергозатраты на конверсию метана были равны 19 эВ/мол. Основные продукты конверсии — CO_2 , CO и H_2 . При парциальном окислении метана под действием электронного пучка, в отличие от паровой и углекислотной конверсии метана в тех

Рис. 4.12. Плазмохимический реактор [19].

же условиях, получен высокий выход метанола (18 % от объема продуктов конверсии).

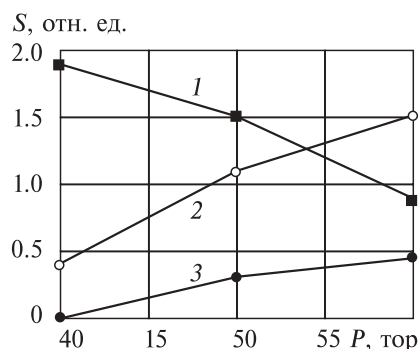
В [20] представлены результаты экспериментального исследования парциального окисления метана при воздействии импульсного электронного пучка. Исследования выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [9]. Состав исходной реагентной смеси и изменение состава смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка на смесь $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ измеряли квадрупольным масс-спектрометром МХ-7403. Изменение содержания компонент газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика. При воздействии импульсного электронного пучка на смесь метана, кислорода и водорода (суммарное давление 350–500 тор) реализован неравновесный режим парциального окисления метана. Процесс неполного окисления метана эффективно протекал при высокой концентрации кислорода (выше 30 %) в исходной смеси. На рис. 4.13 приведены зависимости от исходного парциального давления метана площади пиков основных продуктов разложения метана.

Проведенные исследования показали, что при увеличении исходного парциального давления метана в смеси газов $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{CH}_4$ и постоянном давлении кислорода в конечных продуктах возрастает доля монооксида углерода и водорода. Энергозатраты электронного пучка на конверсию метана не превышали 0.05 эВ/мол. При воздействии импульсного электронного пучка происходило полное разложение метана за один импульс.

В [21] изложены результаты конверсии метана в смеси с кислородом в барьерном разряде при атмосферном давлении и температуре 300 К. Для предотвращения воспламенения смеси газов внутрен-

Рис. 4.13. 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.



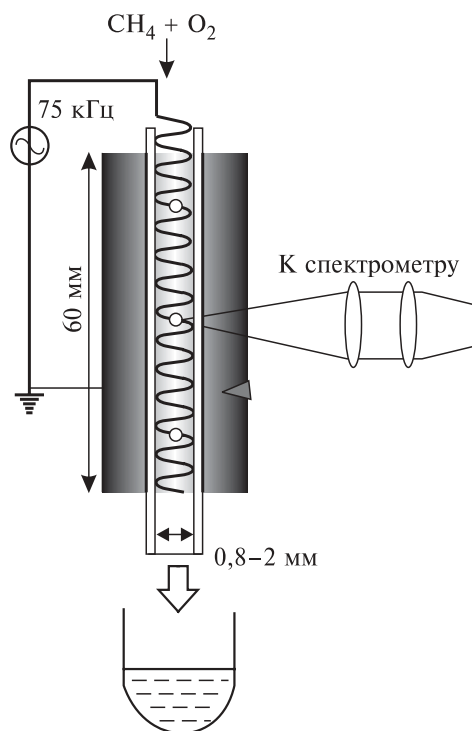


Рис. 4.14. Микроплазменный реактор [21].

ний диаметр реактора не превышал 2 мм. На рис. 4.14 представлена схема реактора.

В табл. 4.3 приведены результаты экспериментальных исследований конверсии метана при разном содержании кислорода в исходной смеси. Скорость подачи газов $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, мощность разряда 3–4 Вт, температура стенок реактора $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Малый внутренний диаметр реактора предотвращал значительный нагрев газа и, как указывают авторы, обеспечивал неравновесный характер процесса конверсии метана. Но высокие энергозатраты на разложение метана, превышающие 5 эВ/мол.,

свидетельствуют о нецелесообразном характере процесса конверсии.

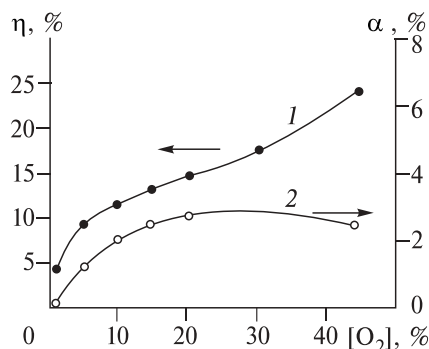
В [22] приведены результаты экспериментального исследования конверсии метана в смеси с кислородом или воздухом в барьерном разряде (20 кВ, 30 кГц). Цель работы — получение метанола. На рис. 4.15 показаны зависимости степени конверсии метана (в смеси с кислородом) и выхода метанола от содержания кислорода в смеси. Энерговклад разряда в смесь газов составлял $3.3 \text{ кВт} \cdot \text{час}/\text{м}^3$. Максимальный выход метанола 2.9 % получен при 30%-м содержании кислорода в смеси, степень конверсии метана при этом составила 24 %. Это соответствует энергозатратам разряда на разложение метана 11 эВ/мол.

Таблица 4.3

CH_4/O_2	Степень конверсии CH_4	Энергозатраты, эВ/мол. CH_4	Содержание продуктов, отн. ед.						
			CO	CO ₂	C ₂	CH ₃ OH	CH ₂ O ₂	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₂ O
1.0	23	6–8	38	12	3	9	38	—	—
2.0	27	5–7	19	7	3.5	14	49.5	7	—
5.0	14	10–13	21	8	8.5	12.5	46	10	(3)

Рис. 4.15. Зависимость степени конверсии метана (1) и выхода метанола (2) от содержания кислорода в исходной смеси газов.

Давление 1 атм, температура стенок реактора 80 °С, мощность разряда 200 Вт, скорость протока газов 1 л/мин.



Максимальный выход метанола, равный 3 %, получен при селективности 22 %, степени конверсии 14 % и энергокладе разряда в смесь газов 6.7 кВт·ч/м³. Это соответствует (с учетом степени конверсии метана) энергозатратам на разложение метана 40 эВ/мол. При добавлении азота в смесь метана и кислорода максимальный выход метанола снизился до 2 % при степени конверсии метана 15 % и энергокладе барьерного разряда в смесь газов 3.3 кВт·ч/м³. Энергозатраты на разложение метана при этом составили 20 эВ/мол. В [22] выполнено также моделирование конверсии метана в смеси с кислородом или воздухом в условиях термодинамического равновесия. Показано, что для экспериментальных условий барьерного разряда максимальный выход метанола составляет 23 %. Авторы отмечают, что барьерный разряд обеспечивает неравновесный характер процесса парциального окисления метана. Однако высокие затраты энергии на разложение метана и очень низкий выход метанола указывают на низкую эффективность неравновесных процессов в плазме барьерного разряда.

4.3. Углекислотная конверсия метана

Конверсия метана в смеси с углекислым газом рассматривается многими исследователями как альтернативный способ утилизации CO₂ для снижения парникового эффекта и синтеза полезных продуктов. В равновесных условиях реакция углекислотной конверсии



осуществляется при использовании катализатора (Ni) при температуре 850 °С и давлении 2–3 МПа [1].

В [23, 24] представлены результаты исследования разложения метана в смеси с углекислым газом (CH₄/CO₂ = 1) в плазме барьерного разряда коаксиальной конструкции при атмосферном давлении смеси газов. Проведены исследования зависимости степени конвер-

Таблица 4.4

Напряжение, кВ	Селективность, %							H ₂ /CO отношение	Мощность разряда, Вт
	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	Сумма		
2.5	68.2	6.0	21.3	0.2	1.9	7.8	105	1.01	48
3.0	65.6	2.0	21.1	0.2	5.2	3.6	97.7	1.06	67
4.0	57.4	0.6	14.2	0.2	6.3	3.0	81.7	1.06	87
5.0	56.7	0.7	11.6	0.3	5.9	3.6	78.8	1.07	137

сии метана от амплитуды импульсов напряжения, частоты следования и формы импульсов (однополярные и двуполярные импульсы, 4–12 кВ, 0.4–2 кГц). Получено, что степень конверсии метана зависит только от удельного энерговклада разряда и изменение энерговклада за счет изменения напряжения (импульсная мощность) и частоты следования импульсов (средняя мощность) одинаково влияет на конверсию. В табл. 4.4 приведен состав продуктов конверсии.

На рис. 4.16 показана зависимость степени конверсии CH₄ и CO₂ от удельного энерговклада барьерного разряда в смесь газов [23].

Экспериментально получено, что при изменении энерговклада разряда от 16.3 до 69.2 Дж/см³ степень конверсии метана при двуполярной форме импульса увеличилась с 9.8 до 22.8 %. Энергозатраты на конверсию метана увеличились при этом от 38 до 70 эВ/мол.

В [24] выполнено сравнение эффективности конверсии метана в смеси с углекислым газом в плазме барьерного разряда при использовании высоковольтного генератора переменного напряжения (10 кВ, 2–20 кГц) и импульсного биполярного генератора (10 кВ, 2–40 кГц). Биполярный генератор обеспечивал более эффективную конверсию метана. Селективность синтеза CO составляла 55–68 % при отношении H₂/CO = 1.03–1.06. На рис. 4.17 приведены зависимости степени конверсии метана от энерговклада разряда.

При разложении метана в смеси с углекислым газом в плазме импульсного барьерного разряда при мощности разряда 40 Вт степень конверсии составила 25 %. При скорости потока смеси газов

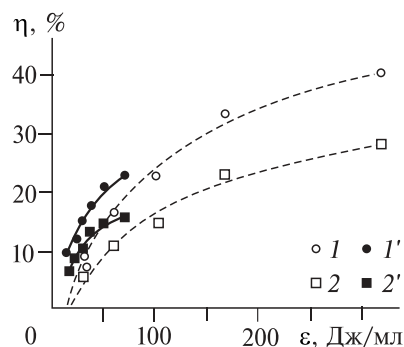
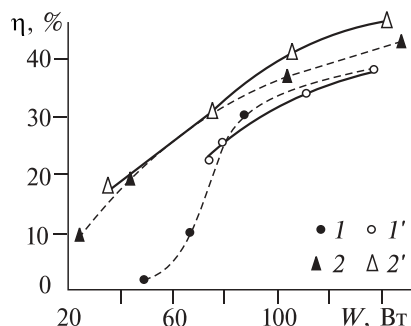


Рис. 4.16. Зависимость степени конверсии метана (1, 1') и углекислого газа (2, 2') при разложении в плазме барьерного разряда смеси CH₄ и CO₂. 1, 1' — разложение метана: 1 — при однополярной форме импульса, 1' — при двуполярной [23].

Рис. 4.17. Зависимость степени конверсии метана η в смеси с углекислым газом в плазме барьерного разряда от мощности разряда W .

1, 1' — переменное напряжение: 1 — изменение напряжения; 1' — изменение частоты; 2, 2' — импульсное напряжение: 2 — изменение напряжения, 2' — изменение частоты.



30 см³/мин это соответствует затратам энергии на разложение метана 73 эВ/мол. С увеличением мощности барьерного разряда до 140 Вт возрастает и степень конверсии η %, но энергозатраты при этом равны 100 эВ/мол. Авторы отмечают, что барьерный разряд позволяет существенно сократить затраты энергии по сравнению с термической углекислотной конверсией метана за счет снижения температуры процесса конверсии. Однако полученные энергозатраты значительно больше затрат на равновесную углекислотную конверсию метана.

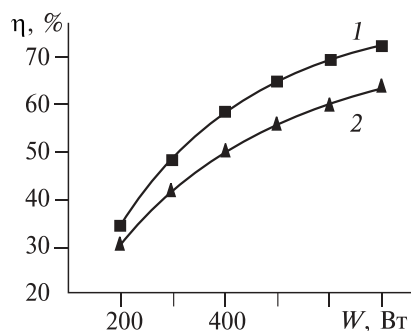
Результаты исследования углекислотной конверсии метана в плазме барьерного разряда изложены в [25]. Использовался разряд с амплитудой импульсов напряжения 20 кВ, частотой следования 30 кГц при температуре реакционной смеси 150 °С. Выполнены исследования влияния энергозатрат разряда, состава смеси и давления на степень конверсии метана и состав продуктов конверсии. На рис. 4.18 показана зависимость степени конверсии метана от энергозатрат разряда.

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

В [26] рассмотрены результаты исследования разложения ме-

Рис. 4.18. Зависимость степени конверсии метана (1) и углекислого газа (2) от энергозатрат разряда W .

Состав исходных газов $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 2/1$; скорость протока 150 см³/мин, температура газа 50 °С; давление 1 атм [25].



тана в смеси с CO_2 в плазме барьерного разряда. Особенностью конструкции используемого реактора является применение платинового внутреннего электрода. Авторы отмечают, что использование платины позволило увеличить селективность получения водорода почти до 100%. Выполнены исследования зависимости степени конверсии и энергозатрат при изменении концентрации смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ в гелии от 1.1 до 5.0 %. Степень конверсии метана составила 11.9 % при выходе водорода 1 моль на 1 кВт·ч. Соотношение H_2/CO в продуктах конверсии равнялось 1.5. Энергозатраты на разложение метана составили 156 эВ/мол.

Авторы [27] приводят результаты исследования разложения смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ в плазме барьерного разряда (25 кГц, 70 °С, атм давление). Проведены исследования зависимости степени конверсии и состава продуктов от парциального содержания метана в исходной смеси и энерговыклада разряда. Установлено, что мольное содержание CO в продуктах равнялось мольному содержанию CO_2 в исходной смеси, что указывает на раздельное разложение метана и углекислого газа в разряде. На рис. 4.19 показана зависимость степени конверсии метана от энерговыклада разряда.

При мощности разряда 35 Вт степень конверсии метана составила 15 %, что соответствует энергозатратам на разложение метана 35 эВ/мол. Увеличение мощности разряда до 100 Вт приводит к увеличению степени конверсии до 32 %, но энергозатраты на разложение метана при этом возрастают до 48 эВ/мол. При уменьшении содержания метана в исходной смеси до 26 % (мощность разряда 50 Вт) степень конверсии возросла до 48 %, а энергозатраты на разложения метана составили 16 эВ/мол.

Результаты исследований конверсии метана в смеси с углекислым газом ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$) под действием низкоэнергетичного непрерывного пучка электронов (14 кэВ) изложены в [19].

Схема плазмохимического реактора показана на рис. 4.12. При мощности, введенной в смесь газов от электронного пучка, равной 0.273 Вт, степень конверсии метана в смеси с углекислым газом составила 5 %. Это

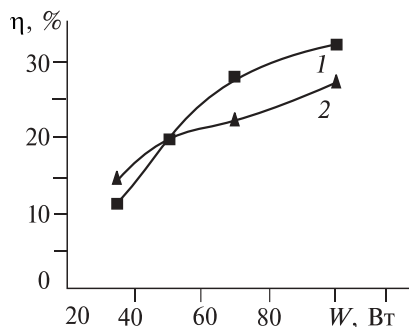


Рис. 4.19. Зависимость степени конверсии углекислого газа (1) и метана (2) от мощности разряда.

Концентрация метана в исходной смеси 70 %, скорость потока 1.5 см³/с [27].

при скорости протока газов в реакторе 5 см³/мин соответствует энергозатратам на конверсию метана 15 эВ/мол. При увеличении мощности пучка до 0.46 Вт степень конверсии увеличилась до 6.6 %, также увеличились до 20 эВ/мол. и энергозатраты на конверсию метана.

В [28] описано исследование разложения CH₄ в **смесях** с CO₂ в статических условиях при атмосферном давлении под действием импульсного коронного разряда в интервале температуры 35–170 °С. Показано, что скорость разложения CH₄ увеличивается с ростом температуры. Авторы отмечают, что по предварительным энергетическим оценкам энергозатраты на разложение углеводородов в атмосфере CO₂ могут составить около 85 эВ/мол., но это значение может быть существенно снижено, если процесс вести при высокой температуре.

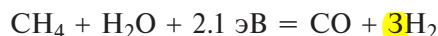
Выполненные исследования разложения метана в смеси с углекислым газом показали, что затраты энергии на разложение метана значительно превышают энергию С–Н связи и энергию диссоциации молекулы метана. Это указывает на низкую эффективность разложения метана в неравновесных процессах, реализуемых в плазме.

Совместная конверсия метана и углекислого газа в плазме не дает энергетического выигрыша. Наиболее вероятна отдельная конверсия CO₂ в СО, а CH₄ в углеводороды (C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ и др.).

Большое влияние на состав продуктов процесса конверсии смеси CH₄ + CO₂ в барьерном разряде оказывает материал электродов, что свидетельствует о низкой эффективности объемных процессов и высокой каталитической эффективности электродов.

4.4. Паровая конверсия метана

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



при температуре 1000–1600 °С и давлении $P < 0.5$ МПа [1].

В [29] приведены результаты исследования разложения метана в смеси с водой в плазме скользящего (gliding) разряда. Особенностью конструкции реактора является использование вращения плазменного канала внешним магнитным полем. На рис. 4.20 показана схема

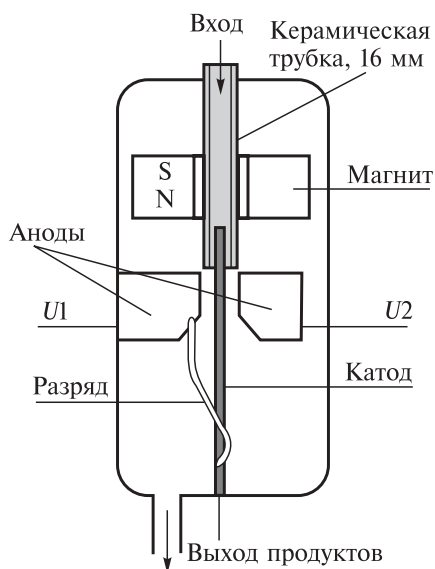


Рис. 4.20. Схема реактора со скользящим разрядом [29].

реактора. Отношение H_2/CO в опытах составляло 5.5 и при добавлении в исходную смесь 5 % кислорода увеличивалось до 10. Эксперименты проведены при температуре смеси $150\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. При мощности разряда 1 кВт, скорости подачи смеси газов 30 л/мин и соотношении $CH_4/H_2O = 0.67$ получена степень конверсии 50 %. Удельные энергозатраты на разложение метана составили 0.92 эВ/мол., при этом удельная мощность, необходимая для получения водорода, равнялась 1-2

Вт/л, что соответствовало удельным энергозатратам 0.8–1.6 эВ на молекулу H_2 . Основные продукты конверсии — водород H_2 (55 %) и окись углерода CO (10 %).

Конверсия метана в смеси с водой в плазме искрового разряда исследовалась в [30]. На рис. 4.21 приведена схема используемого в опытах реактора, эксперименты выполнялись при температуре смеси $100\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении.

Выполнены исследования зависимости степени конверсии и состава продуктов от частоты следования импульсов (20–300 Гц) и парциального состава исходной смеси. На рис. 4.22 приведены зависимости степени конверсии метана и относительной концентрации продуктов конверсии от частоты импульсов разряда.

При 55 % конверсии метана, мощности разряда 2.1 Вт, скорости протока смеси метана $10\text{ см}^3/\text{мин}$ энергозатраты на конверсию метана составили 5.3 эВ/мол. Отличительной особенностью паровой конверсии метана в плазме импульсного разряда, отмеченной в [30], является отношение H_2/CO , равное 4–4.5. Это превышает значение, характерное для паровой конверсии в равновесных условиях ($H_2/CO = 3$). Скорость получения водорода составила 0.4 ммоль/мин при мощности разряда 2.1 Вт, что соответствует затратам энергии на получение H_2 3.2 эВ/мол. Селективность синтеза водорода превышает 90 %. Авторы отмечают, что эффективность

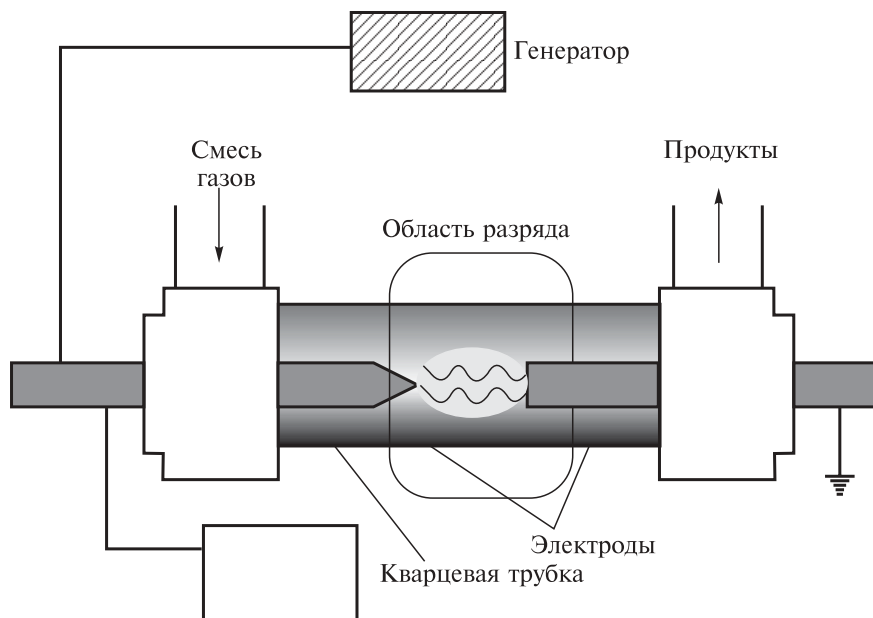
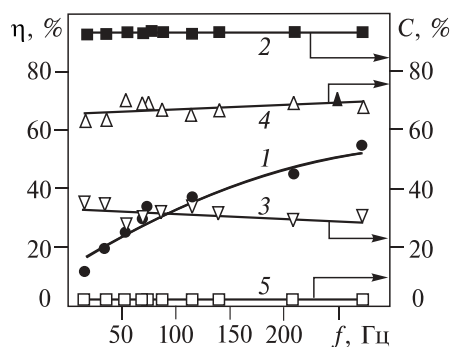


Рис. 4.21. Схема реактора.

использования энергии импульсного разряда на синтез водорода и СО достигала 60 %.

В [31, 32] методом численного моделирования определены концентрации продуктов конверсии метана (оксигенатов и углеводородов $C_2 - C_4$) в плазме барьерного разряда и импульсного несамостоятельного объемного разряда, инициируемого электронным пучком в смеси $CH_4 - H_2O$. В обоих случаях основными продуктами были углеводороды $C_2 - C_4$, причем основным продуктом был этан (65 %). Зависимости их выхода от удельного энерговклада носили примерно линейный характер. Для барьерного разряда полу-

Рис. 4.22. Зависимость от частоты следования импульсов степени конверсии метана в смеси с водой (1), содержания водорода (2), СО (3), углеводородов C_2 (4) и CO_2 (5). Скорость протока метана $10 \text{ см}^3/\text{мин}$, отношение $H_2O/CH_4 = 1/1$ [30].



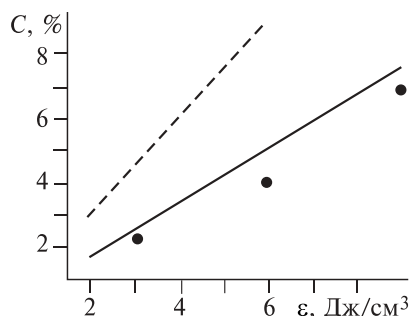


Рис. 4.23. Зависимость выхода углеводородов от удельного энерговклада в смеси $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Барьерный разряд: 1 — эксперимент; 2 — расчет; 3 — расчет для несамостоятельного разряда.

чено удовлетворительное согласие результатов численного моделирования с экспериментом. Показано, что в несамостоятельном разряде происходит увеличение выхода продуктов (углеводородов $\text{C}_2 - \text{C}_4$) на единицу вложенной энергии примерно в 2 раза, что объясняется более низким значением напряженности электрического поля в промежутке и увеличением потерь энергии электронов в процессах диссоциации H_2O , имеющих более низкую энергию активации, чем процессы диссоциации CH_4 электронным ударом. На рис. 4.23 показаны расчетные зависимости выхода углеводородов от удельного энерговклада в барьерном и несамостоятельном разрядах в смеси $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ атмосферного давления при температуре газа $T = 200^\circ\text{C}$.

При условии, что 100 % продуктов конверсии — этан, при энерговкладе разряда 5 Дж/см^3 энергозатраты на разложение метана в несамостоятельном разряде составляют 7.2 эВ/мол. , а в барьерном разряде 14 эВ/мол.

В работе [19] приведены результаты исследования паровой конверсии метана низкоэнергетичным непрерывным электронным пучком (14 кВ). На рис. 4.24 представлена схема плазмохимического реактора.

Скорость протока смеси метана с парами воды ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 0.5$) составила $15 \text{ см}^3/\text{мин}$, температура в реакторе 110°C и давление 1 атм. При мощности электронного пучка 0.42 Вт степень конверсии метана составила 1.6 %, что при скорости про-

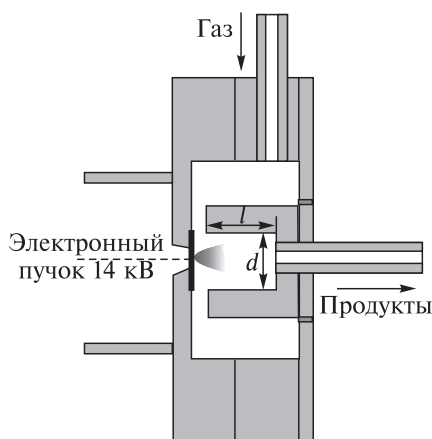


Рис. 4.24. Плазмохимический реактор паровой конверсии метана в плазме непрерывного электронного пучка.

тока смеси газов $15 \text{ см}^3/\text{мин}$ соответствует энергозатратам на разложение метана 24 эВ/мол. Основные продукты конверсии — этан, CO и водород, при соотношении H_2/CO более 3.5. Авторы отмечают, что энергозатраты на синтез водорода при паровой конверсии метана в плазме электронного пучка в 4 раза ниже, чем при парциальном окислении метана и углекислотной конверсии.

В [33] представлены результаты исследования паровой и паровоздушной конверсии метана в комбинированном реакторе, использующем высоковольтный разряд атмосферного давления и катализаторы (Ni или Fe_2O_3). На рис. 4.25 показана зависимость содержания основных продуктов конверсии метана от температуры при использовании Ni-катализатора. На рис. 4.26 приведена зависимость затрат энергии разряда на синтез водорода ($1 \text{ Вт} \cdot \text{ч/л} = 0.83 \text{ эВ/мол.}$) от температуры катализатора. Добавление воздуха в исходную смесь значительно снижает энергозатраты на получение водорода, но при этом пропорционально снижается выход водорода при малом изменении содержания CO и CO_2 в продуктах. Это свидетельствует о том, что в обоих случаях энергозатраты плазменной энергии на разложение водородсодержащих продуктов (CH_4 или H_2O) одинаковы.

Авторы отмечают, что использование Ni-катализатора “Synetix PRICAT 400 2.5 мм” (15.7 % Ni на Al_2O_3) при паровой и паровоздушной конверсии метана позволило в 2.5 раза снизить затраты энергии разряда на получение водорода. При использовании Fe_2O_3 -катализатора энергозатраты на получение водорода увеличились до 1.8 эВ/мол. при выходе водорода в продуктах 47 %.

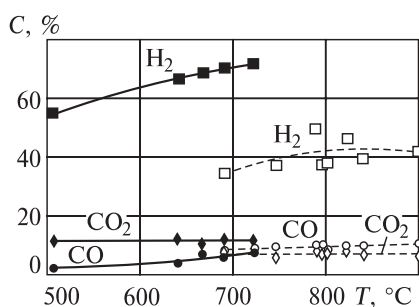


Рис. 4.25. Зависимость выхода (в объемных процентах) основных продуктов конверсии метана от температуры Ni-катализатора.

Сплошные линии — конверсия смеси $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$, штриховые — конверсия смеси $\text{CH}_4 - \text{воздух} - \text{H}_2\text{O} = 1:2.4:3$.

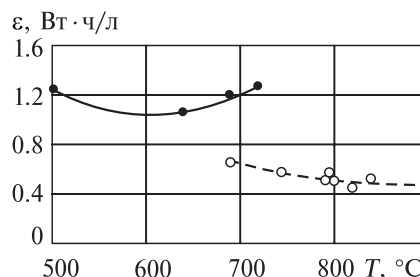


Рис. 4.26. Зависимость энергозатрат разряда на получение водорода от температуры катализатора при паровой конверсии метана (сплошная линия) и паровоздушной (штриховая, $\text{CH}_4 : \text{воздух} : \text{H}_2\text{O} = 1:2.4:3$).

Результаты исследования конверсии метана в смеси с парами воды представлены в [34]. Эксперименты проводились на СВЧ-плазмотроне, работающему на волне Н01 с частотой 915 МГц при уровне мощности до 200 кВт. Разрядная камера плазмотрона выполнена из кварцевой трубы диаметром 110 мм и длиной 860 мм. Перпендикулярно к разрядной камере с двух сторон симметрично подводилось СВЧ-излучение по прямоугольным волноводам сечением 220×104 мм. Эксперименты осуществлены при температуре предварительного нагрева смеси газов 500–570 °С, отношение мощности разряда к тепловой мощности W_p/W_T равнялось 5–10 %, отношение расходов метана и паров воды менялось от 1/1 до 1/2. Газообразными продуктами процесса явился синтез — газ ($H_2 + CO$) и частично диоксид углерода CO_2 . Результаты представлены в виде зависимости концентрации водорода от энергозатрат (рис. 4.27). Авторы отмечают, что суммарные энергозатраты процесса уменьшаются при включении разряда на 30–60 % при W_p/W_T не более 5 %. При суммарном энергозатрате 2 Дж/см³ концентрация полученного водорода составила 11 %, что соответствует энергозатратам на синтез водорода 4.2 эВ/мол. При условии, что весь водород образуется при конверсии метана, энергозатраты на конверсию метана составляют 2.1 эВ/мол.

Параметром, который наиболее важен для промышленного внедрения плазмохимической конверсии метана, являются энергозатраты на разложение метана. Лучшие значения затрат энергии (ε , эВ/мол. метана), полученные при использовании различного вида ионизаторов реагентной смеси, представлены в табл. 4.5. Здесь же приведены значения степени конверсии метана (η , %) при этих энергозатратах.

Анализ табличных данных показал, что все виды разрядов по энергозатратам на конверсию метана, степени конверсии метана и селективности продуктов можно разделить на две группы: не-

однородные разряды (дуговой разряд, скользящий) и объемные разряды (барьерный, коронный).

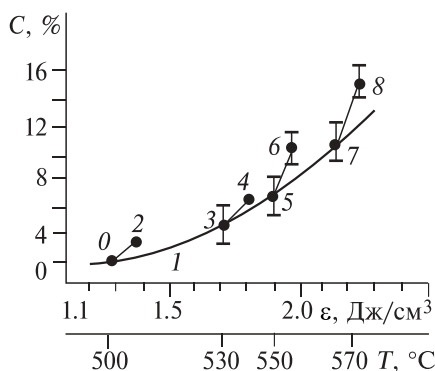


Рис. 4.27. Зависимость концентрации водорода C_{H_2} в процессе конверсии смеси метана с парами воды от энергозатрата.

Кривая 1 — эксперимент с чисто тепловым вводом энергии (точки 1, 3, 5, 7); точки 2, 4, 6, 8 — эксперимент с разрядом [34].

Таблица 4.5

Тип разряда	CH ₄		CH ₄ +O ₂		CH ₄ +CO ₂		CH ₄ +H ₂ O		Литературный источник
	ε	η	ε	η	ε	η	ε	η	
Дуговой DC	3–5	95							[3, 4]
Дуговой + H*	11–15	14							[35, 36]
Искровой	3.8	29					5.3	55	[7, 30]
	6.1	60							
Импульсный: 240 Гц 8 кГц 10 кГц			29		15.5				[4]
	8.5								[4]
	3.8	23							[5]
Импульсный +Ni-катализатор							0.6	30	[33]
Скользкий							0.9	50	[29]
ВЧ скользкий, CH ₄ + Ag	5.2	33							[13]
	11.6	75							
Непрерывный электрический пучок: 400 кэВ 14 кэВ	3.2–10		19	4	15	5	24	1.6	[15]
					20	6,6			
Барьерный	52	20	5–7	27	38	10	14	8	[7, 14, 23]
	12–33				100	65			
Барьерный разряд CH ₄ +He					156	12			[26]
Барьерный + катализатор	52	40							[16]
Коронный	52	20			85				[7]
Импульсный коронный					24–66				[4]
СВЧ-разряд + нагрев	1.5	90	2.8	70			2.1		[37–39]
			3	100					
ВЧ-разряд CH ₄ +N ₂	2700	90							[12]
Несамостоятельный			4–6				7.2	15	[31]
Глеющий			18						[4]
Однородный импульсный глеющий, 50 Гц	9.1								[4]
Импульсный электронный пучок	100–130		0.1	100					[40]

В неоднородных разрядах эффективность конверсии метана выше. Энергозатраты на разложение метана меньше 10 эВ/мол., степень конверсии в дуговых разрядах превышает 90 %, селективность синтеза отдельных продуктов превышает 90 % (ацетилен при плазменном пиролизе, водород и СО при паровой конверсии).

В объемных разрядах высокая степень конверсии (более 50 %) достигается только при высоких энергозатратах разряда на разложение метана (выше 40–50 эВ/мол.). При этом синтезируется широкий спектр продуктов с низкой селективностью.

Конверсия метана в смеси с кислородом в объемных разрядах позволяет снизить энергозатраты на разложение метана, но их значение **значительно** превышает затраты энергии неоднородных разрядов на конверсию. Степень конверсии метана в смеси с кислородом низкая, спектр продуктов разложения широкий с низкой селективностью отдельных продуктов.

Существенное снижение энергии разряда на разложение метана реализуется при организации цепного процесса конверсии. В этом случае затраты энергии разряда на разложение метана не превышают 1 эВ/мол.

Перспективным направлением плазмохимической конверсии метана является конверсия метана в смеси с водой. При этом энергозатраты скользящего разряда на разложение метана ниже энергии С–Н связи, энергии разложения метана и энтальпии паровой конверсии метана в равновесных условиях. Выход водорода значительно превышает равновесные значения, и отношение H_2/CO составляет 5–10 при селективности синтеза водорода выше 90 %.

Глава 5. НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Открывшиеся в 1990-е годы значительные перспективы использования особых, иногда уникальных физических, химических, механических, биологических свойств наноразмерных частиц и материалов на их основе позволили признать их применение новой «ключевой» технологией XXI века, сравнимой по значимости с уже развитыми ранее компьютерно-информационной и биотехнологиями. Основную часть наночастиц составляют оксиды (61.3 % в 1996 г., 73.4 % в 2000 г.). При этом наиболее активно используются оксиды SiO₂ (28.5 %), Al₂O₃ (22,1 %) и TiO₂ (8.8 %) [1]. Широкое внедрение уникальных свойств дисперсных и компактированных наноматериалов часто сдерживается высокой стоимостью их получения. В настоящее время ведутся обширные исследования по разработке новых технологий их синтеза [2].

5.1. Методы синтеза и сравнение основных свойств нанодисперсного порошка TiO₂

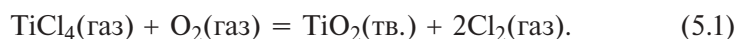
Диоксид титана является одним из важнейших неорганических материалов. Наноразмерный порошок диоксида титана используется как пигмент в фотоэлектрических солнечных элементах, как фотокатализатор, газовый датчик, биодатчик и оптический материал, потому что имеет высокий показатель преломления (>2,5), хорошую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

Известно, что диоксид титана — это материал с несколькими кристаллическими формами, четыре из которых найдены в природе: рутил, анатаз, брукит и TiO₂(B). Нанокристаллический анатаз ис-

пользуется как фотокатализатор и в солнечных элементах. Нанодисперсный кристаллический диоксид титана со структурой типа рутил широко применяется в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности. Кристаллическая структура рутил — наиболее термически стабильная фаза TiO_2 , сохраняющая свою структуру вплоть до температуры плавления.

5.1.1 Газофазные методы синтеза TiO_2

Все методы синтеза нанодисперсного диоксида титана условно можно разделить на газофазные и жидкофазные (золь-гель метод). Хлорный процесс — наиболее широко используемый газофазный метод получения TiO_2 . Он позволяет синтезировать кристаллический диоксид титана с заданным соотношением кристаллических фаз рутил и анатаз. В хлорном процессе тетрахлорид титана окисляется кислородом:



В работе [3] приведены результаты исследования фотокаталитических свойств нанодисперсного диоксида титана, синтезированного из смеси $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2$ в диффузном пламени при температуре

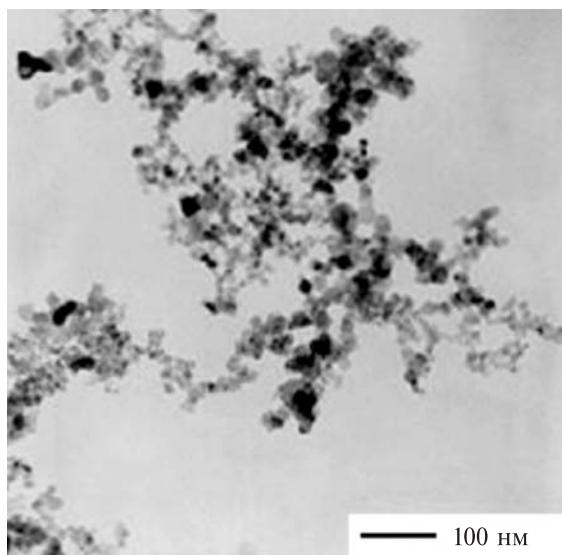


Рис. 5.1. ПЭМ-фотография нанодисперсного TiO_2 . Концентрация тетрахлорида титана в аргоне $8.9 \cdot 10^{-6}$ моль/л [3].

2000 К. Средний размер частиц составлял 15–30 нм при содержании частиц с кристаллической структурой анатаз от 40 до 80 %. На рис. 5.1 показана ПЭМ-фотография частиц диоксида титана.

Но высокая температура процесса синтеза (1700–2000 К) усложняет технологический процесс [3, 4].

С целью снижения температуры и уменьшения размера частиц порошка в работе [4] выполнены исследования газофазного гидролиза тетрахлорида титана по реакции



Схема экспериментальной установки представлена на рис. 5.2.

Получено, что при температуре синтеза 560–700 К образуется аморфный TiO_2 , а при температуре 700–900 К — кристаллический с решеткой типа анатаз. Продолжительность пребывания смеси газов в реакторе изменялась от 0.3 с до 1 ч. На рис. 5.3 приведены рентгенограммы порошка TiO_2 , полученного при разной температуре.

Авторы отмечают низкую агломерируемость порошка. Значения среднего размера частиц, измеренные с помощью просвечивающего электронного микроскопа и по методу БЭТ, совпадают. Средний размер частиц диоксида титана уменьшается с ростом температуры синтеза с 120 нм (560 К) до 18 нм (при 825 К). На рис. 5.4 показана фотография порошка, полученная на просвечивающем электронном микроскопе.

В статье приведены также данные сравнения разных методов получения нанодисперсного диоксида титана (табл. 5.1).

В работах [5–7] выполнены исследования синтеза нанодисперсного диоксида титана при термическом газофазном разложении металлоганорганического прекурсора, в качестве которого использовался тетрабутоксититан $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$. Температура разложения тетрабутоксититана

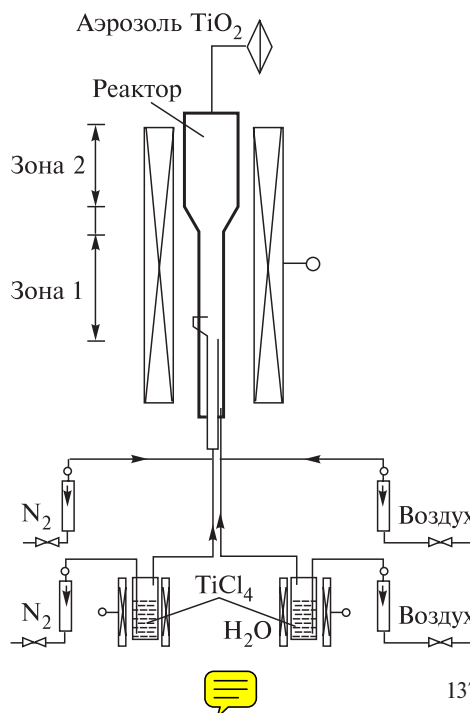


Рис. 5.2. Схема экспериментальной установки [4].

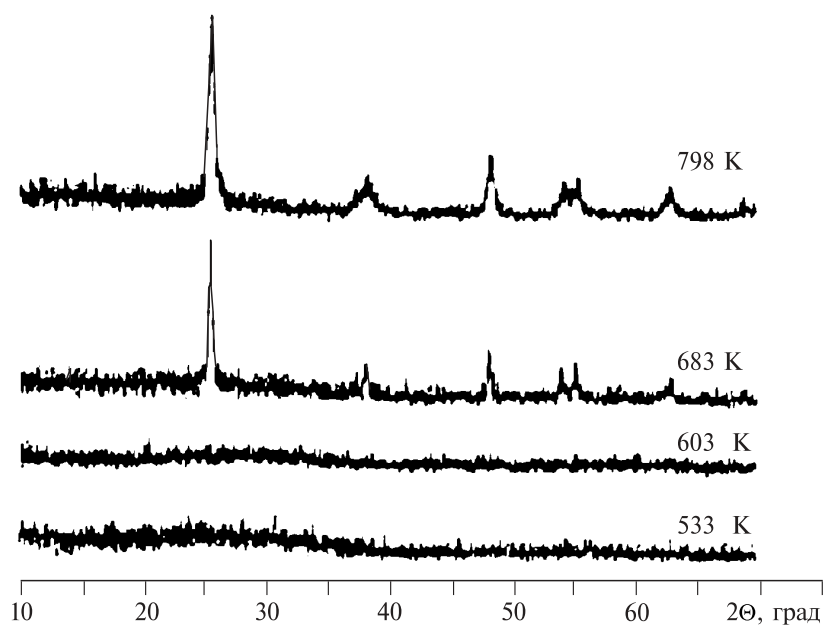


Рис. 5.3. Рентгенограммы нанодисперсного диоксида титана, синтезированного при разной температуре [4].

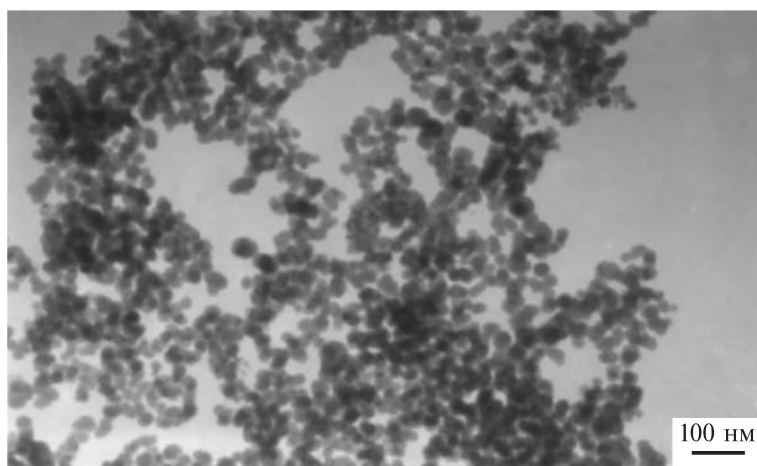


Рис. 5.4. ПЭМ-фотография нанодисперсного диоксида титана. Температура синтеза 710 К.

Таблица 5.1

Метод синтеза	Исходные материалы	Характер процесса	Температура синтеза, °С	Размер частиц, нм	Агломерируемость	Выход продукции	Побочные продукты	Основные проблемы
Хлорный процесс (газофазный)	$TiCl_4 + O_2$	Постоянный	1400–1500	100–400	Слабая	Комерческий	Cl_2 , H_2SO_4	Сильная коррозия
Классический сульфатный процесс (жидкофазный)	$TiOSO_4 + H_2O$	Периодический	Синтез ниже 100, отжиг выше 700	100–400	Сильная	Комерческий	H_2SO_4 , кислая вода, SO_2 , SO_3	Большие энергозатраты, большой расход воды
Пламенный синтез (газофазный)	$TiCl_4 + O_2 + H_2O$	Постоянный	Выше 1000	30–60	Слабая или сильная	Комерческий	$Cl_2 + HCl$	Большой разброс частиц по размеру
Пиролиз титанорганических соединений (газофазный)	$Ti(OS_4H_9)_4$, например	Постоянный	900	<100	Слабая	Лабораторный масштаб	C_4H_8 или C_4H_9OH	Дорогой прекурсор, содержание углерода в частицах TiO_2
Конденсация в инертном газе (PVD)	Ti	Периодический		5–15	Слабая	Лабораторный масштаб	—	Очень низкий выход
Золь-гель метод (жидкофазный)	$Ti(OS_4H_9)_4$, например	Периодический	Гидролиз ниже 100, отжиг выше 600	15	Сильная	Лабораторный масштаб	C_4H_9OH и органический растворитель	Дорогой прекурсор и растворители

ниже 800 К, но только при температуре в реакторе выше этой отмечается начало формирования частиц с кристаллической фазой типа анатаз, а при температуре выше 900 К все частицы имеют такую кристаллическую структуру. Формирование кристаллической структуры типа рутил начинается при температуре разложения выше 1500 К [5]. На рис. 5.5 приведена зависимость размера частиц диоксида титана от температуры разложения тетрабутоксититана, а на рис. 5.6 показана форма частиц.

В работе [6] разложение тетрабутоксититана в смеси с кислородом (давление смеси 30 Па) проводилось в плазме ВЧ-разряда.

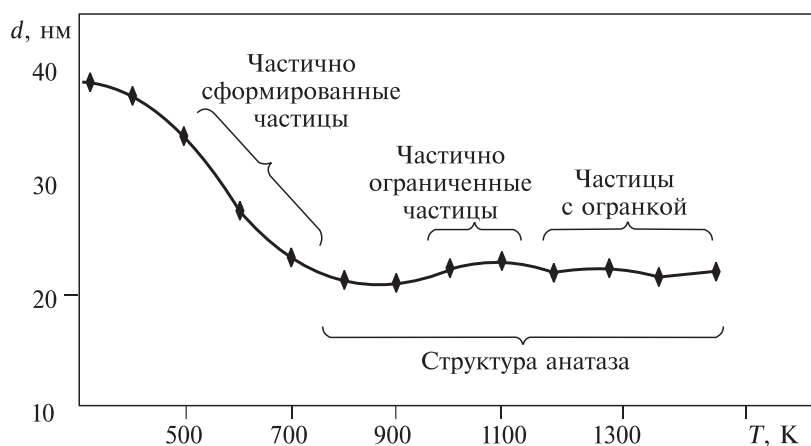


Рис. 5.5. Зависимость размера частиц от температуры синтеза.

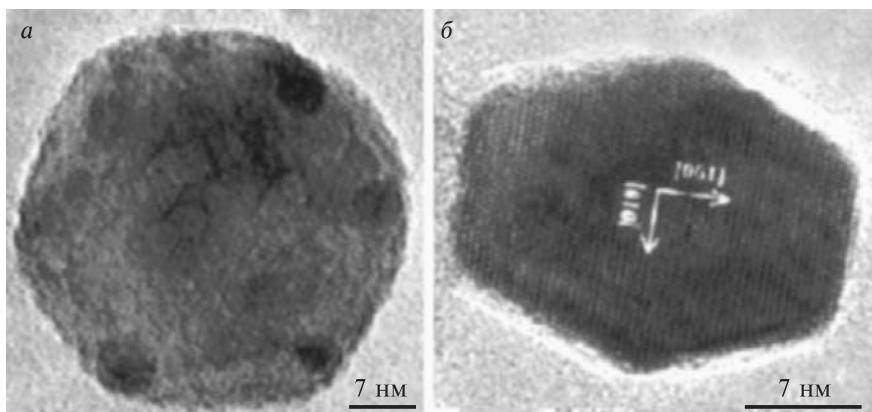
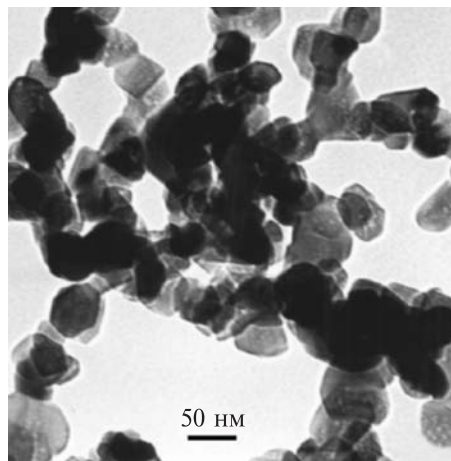


Рис. 5.6. Форма частиц TiO_2 , синтезированных при температуре 1200 К (а) и 1500 К (б).

Рис. 5.7. Микрофотография порошка TiO_2 после отжига при температуре 1100 К в течение 1,5 ч [6].



Несмотря на высокую температуру в области разряда, при разложении $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ образовывались аморфные частицы диоксида титана со средним размером 25 нм. При последующем отжиге при температуре 900–1100 К формировалась кристаллическая структура частиц. Решетка типа рутил в заметных количествах формировалась только при температуре выше 1100 К. На рис. 5.7 приведена ПЭМ-фотография нанодисперсного диоксида титана.

В работе [7] также отмечается формирование нанодисперсного диоксида титана с решеткой типа анатаз при температуре разложения тетрабутоксититана 900 К. При отжиге синтезированных частиц при температуре выше 1000 К происходит перестройка решетки в рутил. На рис. 5.8 показаны рентгенограммы синтезированного диоксида титана.

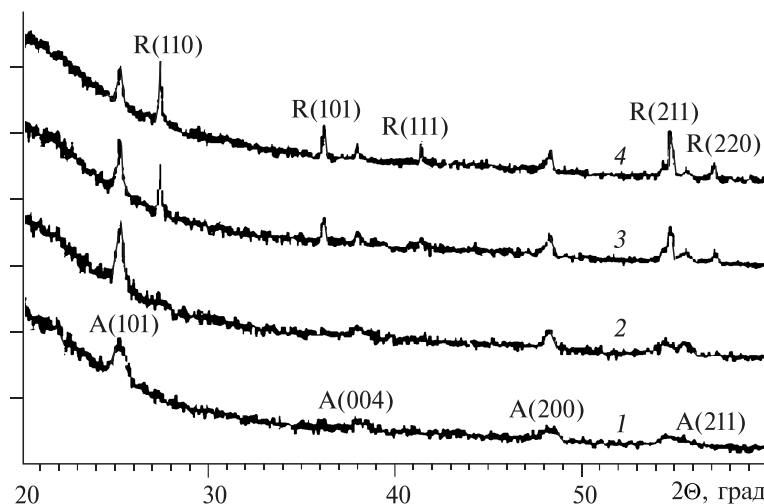


Рис. 5.8. Рентгенограммы нанодисперсного диоксида титана до (1) и после отжига в течение часа при 1000 (2), 1050 (3) и 1200 К (4). Размер частиц 12 нм [7].

На рис. 5.9 представлены микродифрактограмма и ПЭМ-изображение частиц TiO_2 до отжига.

Условия синтеза нанодисперсного диоксида титана из абляционной плазмы близки к условиям получения диоксида титана в цепном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком. В обоих случаях частицы формируются при охлаждении и конденсации пара в буферном газе при низкой температуре. Исследование синтеза нанодисперсного диоксида титана из абляционной плазмы, формируемой импульсным лазерным излучением [8, 9], показывает, что для формирования кристаллической решетки

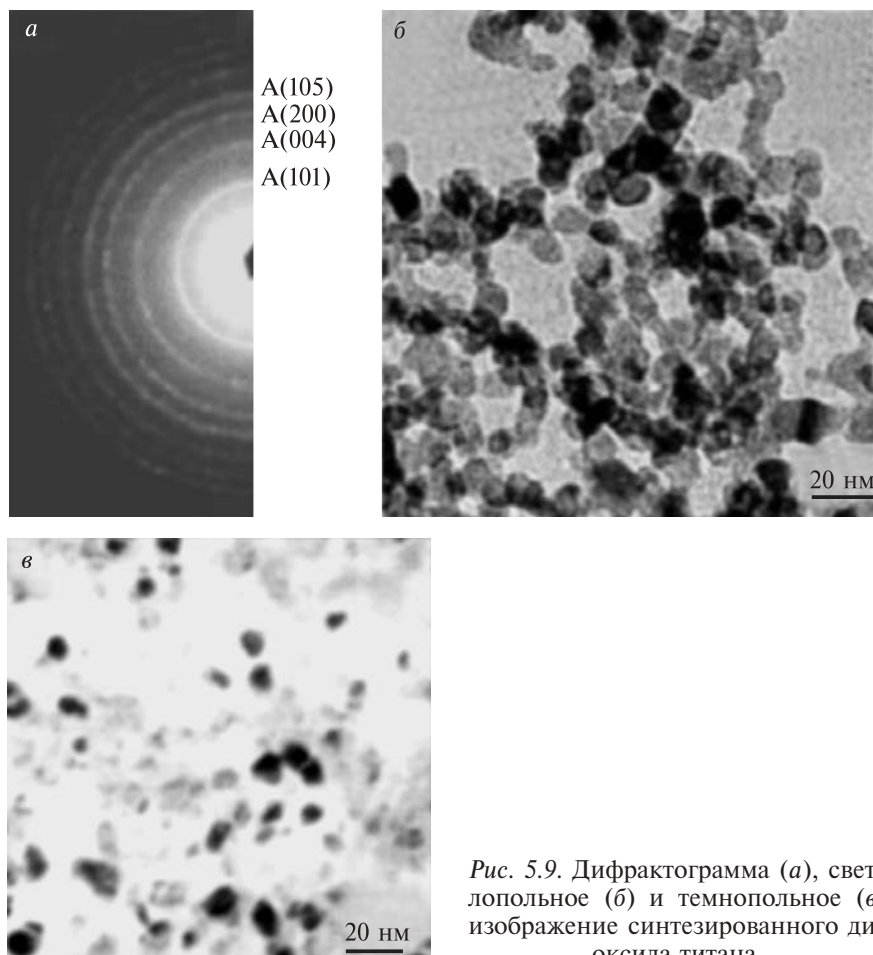


Рис. 5.9. Дифрактограмма (а), светлопольное (б) и темнопольное (в) изображение синтезированного диоксида титана.

важны условия формирования частиц, а не начальная температура абляционной плазмы. В работе [8] приведены результаты исследования диоксида титана, синтезированного при распылении подложки импульсным лазерным излучением ($\lambda = 1.064$ мкм, $\tau = 15$ нс, плотность энергии излучения на подложке 28 кДж/см²). Схема установки представлена на рис. 5.10.

При распылении титановой подложки в атмосфере $\text{He} + \text{O}_2$ обнаружено формирование частиц TiO_2 со структурой анатаз и размером частиц $10\text{--}50$ нм. При лазерном распылении массивной подложки из диоксида титана в инертной атмосфере (He) формируются аморфные нанодисперсные частицы TiO_2 . Подложки из диоксида титана получены прессованием частиц TiO_2 с кристаллической решеткой анатаз или рутил. Только при распылении диоксида титана в атмосфере кислорода удалось получить нанодисперсный TiO_2 с кристаллической структурой (тип — анатаз) [8]. Авторы отмечают, что полученные частицы имеют бимодальное распределение по размеру — крупные частицы ($0.1\text{--}1$ мкм) и мелкие ($10\text{--}50$ нм). Крупные частицы формируются при выбросе фрагментов подложки, а мелкие — при конденсации молекулярного пара. Условия синтеза частиц при абляции лазерным излучением и их свойства приведены в табл. 5.2.

Белым цветом обладают только кристаллические частицы. Серый цвет синтезированного порошка означает присутствие аморфной фазы диоксида титана.

Выполненные исследования мелких частиц диоксида титана (по микродифрактограммам) показали, что независимо от материала подложки при распылении в атмосфере кислорода все они имеют кристаллическую структуру с решеткой типа анатаз. При абляции в

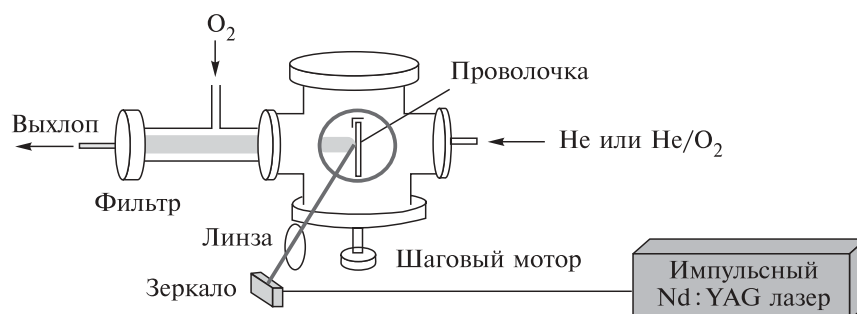


Рис. 5.10. Блок-схема экспериментального стенда синтеза нанодисперсного диоксида титана из абляционной плазмы [8].

Таблица 5.2

Материал подложки	Газ в камере	Структура порошка	Цвет частиц
Ti	He	Ti	Черный
	He + O ₂	Анализ	Белый
TiO ₂ (рутил)	He	Рутил с небольшим количеством анатаза	Темно-серый
	He + O ₂	Рутил / анатаз = 1.5	Светло-серый
TiO ₂ (анатаз)	He	Рутил / анатаз = 1.0	Темно-серый
	He + O ₂	Рутил / анатаз = 0.5	Светло-серый

инертной атмосфере формируются аморфные частицы, имеющие серый цвет. В работе представлена схема процесса синтеза диоксида титана (рис. 5.11).

В работе [9] приведены исследования нанодисперсных частиц, полученных при распылении импульсным лазерным излучением (1.8 Дж/см²) в атмосфере гелия подложки из диоксида титана (рутил). Размер частиц 1–50 нм. Установлено, что синтезированные

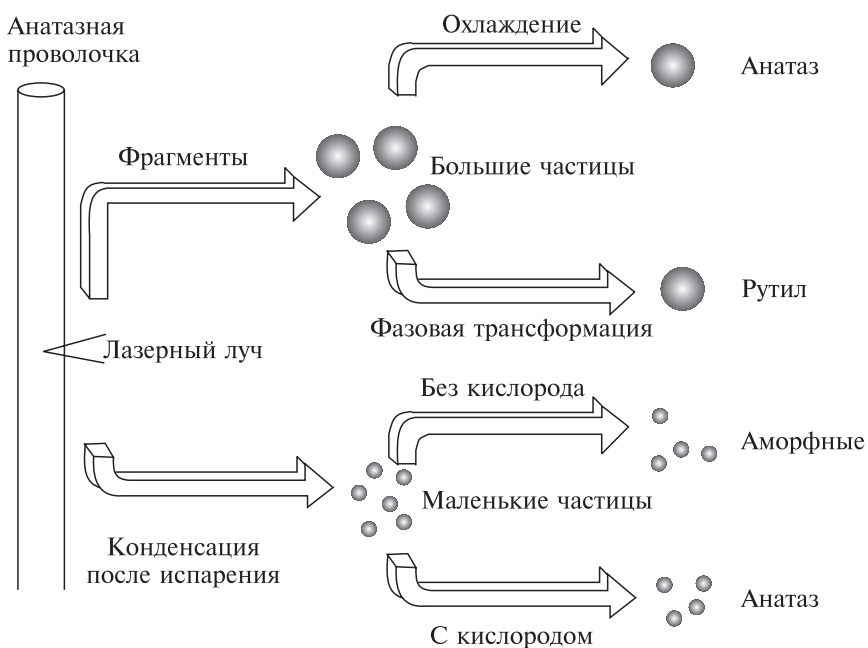


Рис. 5.11. Схема синтеза порошка диоксида титана при лазерном испарении подложки из TiO₂ со структурой типа анатаз [8].

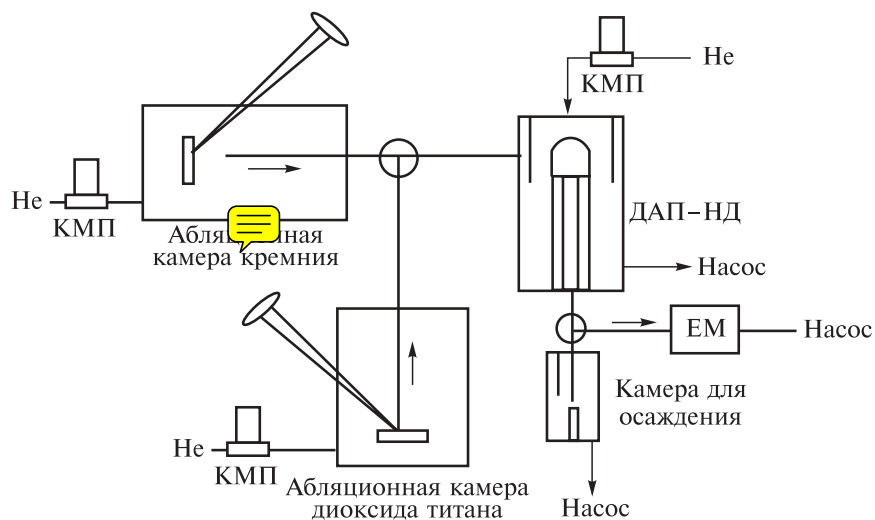


Рис. 5.12. Схема экспериментального стенда [9].

КМП — контроллер массового потока; ДАП-НД — дифференциальный анализатор подвижности низкого давления; ЕМ — электрометр.

частицы имеют металлическое ядро (Ti) и оболочку, состоящую из кристаллического диоксида титана (рутил и анатаз).

На рис. 5.12 показана схема экспериментальной установки, а на рис. 5.13 — ПЭМ-фотография и микродифрактограмма синтезированных частиц TiO_2 .

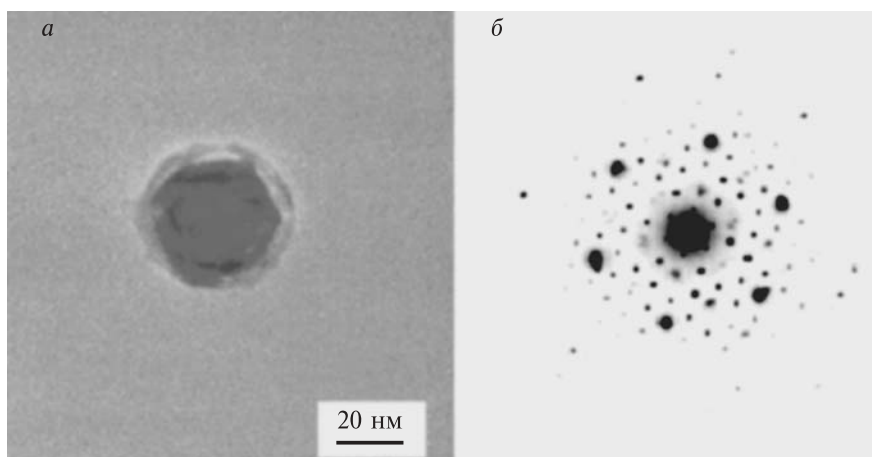


Рис. 5.13. ПЭМ-фотография (а) высокого разрешения и микродифрактограмма (б) частицы диоксида титана.

Кристаллический диоксид титана был получен также при распылении в атмосфере кислорода (10 тор) массивной титановой подложки импульсным ионным пучком [10]. Плотность энергии ионного пучка на подложке составляла 30 Дж/см². Авторы отмечают формирование мелких (4–45 нм) и крупных (0.3–2 мкм) частиц.

Электрический взрыв проводников, обеспечивая неравновесный характер процесса формирования наночастиц [11], позволяет синтезировать частицы с новыми свойствами, в частности с высокой избыточной энергией [12]. В этом способе формируется смесь частиц микрометрового размера и нанодисперсных частиц. При использовании специальных фильтров возможно собрать синтезированные наночастицы с удельной площадью до 40–80 м²/г, которые составляют до 30 % общей массы частиц. Производительность установки составляет 100–200 г/ч нанодисперсии. Взрыв металлической проволоки в атмосфере кислорода или воздуха приводит к формированию нанодисперсных оксидов металлов. Получено [11], что при концентрации кислорода в смеси с инертным газом более 20 % (объемных) степень окисления металлических частиц, синтезированных взрывом проволоки, достигает 100 %. Кроме того, удельная площадь поверхности синтезированных оксидных наночастиц

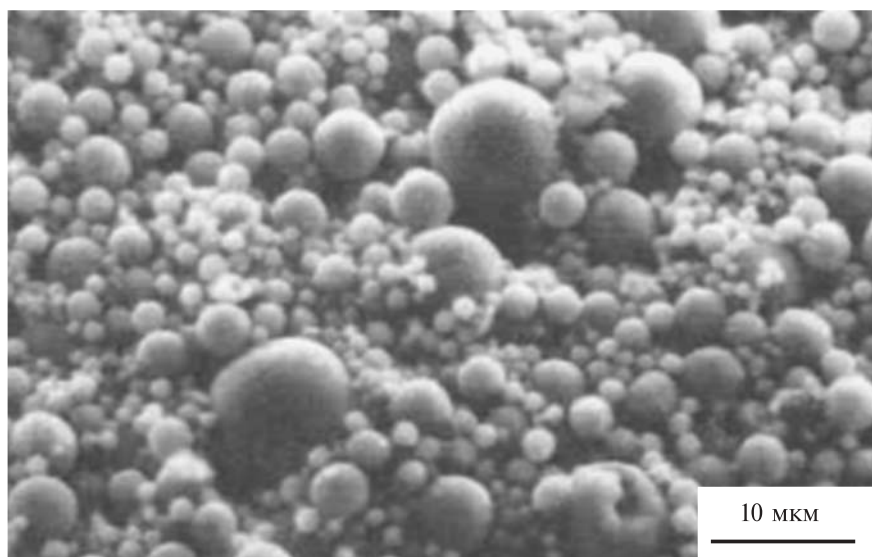


Рис. 5.14. СЭМ-фотография частиц TiO₂, полученных методом взрыва титановой проволоки в кислородсодержащей атмосфере [11].

в 2–2.5 раза выше, чем у синтезированных этим способом металлических наночастиц. Синтезированные нанооксиды имеют сферическую форму и относительно гладкую поверхность. На рис. 5.14 показана фотография частиц диоксида титана, синтезированных при взрыве титановой проволоки в атмосфере кислорода.

Экспериментально установлено, что частицы нанодисперсного диоксида титана имеют кристаллическую структуру, тип кристаллической решетки (рутил или анатаз) определяется условиями синтеза [11].

Выполненные исследования показали, что при синтезе нанодисперсного диоксида титана материал исходного титансодержащего продукта также не определяет кристаллическую структуру полученных частиц TiO_2 . В работе [13] приведены результаты исследования синтеза диоксида титана при окислении частиц нитрида титана в плазме СВЧ-разряда (2 МГц, 25 кВт). Порошок TiN (частицы размером 28 мкм) подавался в область разряда в потоке смеси кислорода и инертного газа-носителя (Ar). На рис. 5.15 приведена схема установки, а на рис. 5.16 — дифрактограммы частиц.

При малой концентрации кислорода частицы имели ядро из нитрида титана и оболочку из диоксида титана с кристаллической структу-

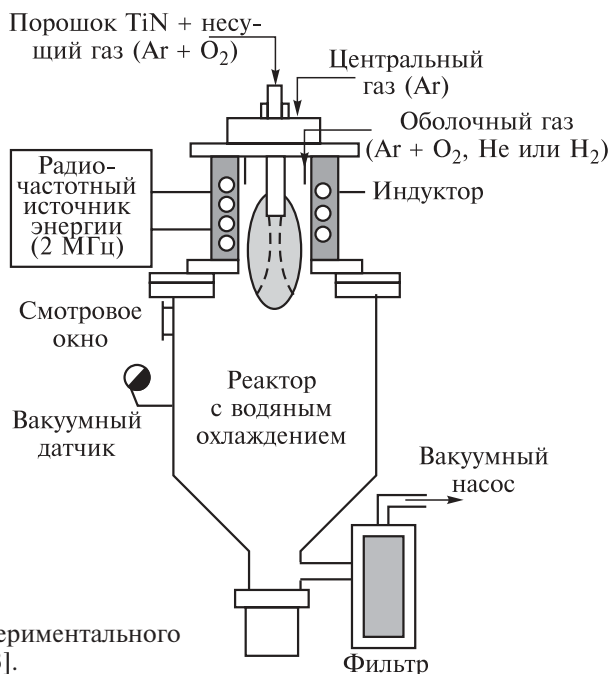


Рис. 5.15. Схема экспериментального стенда [13].

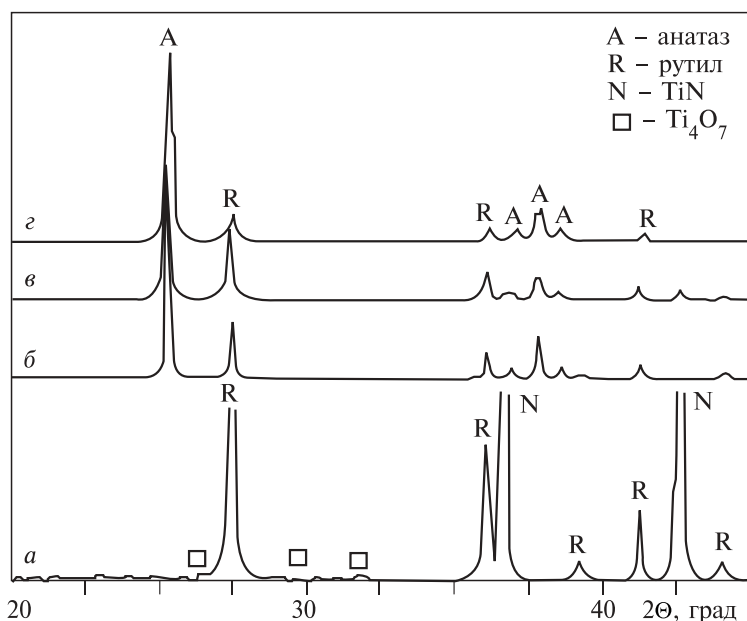


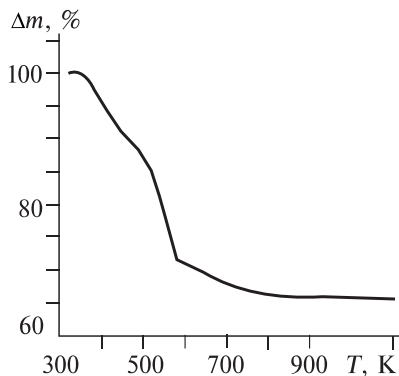
Рис. 5.16. Дифрактограммы синтезированных частиц.
a, б — большие частицы; *в, з* — малые. Скорость протока кислорода 2,5 л/мин (*a, в*) и 17,5 л/мин (*б, з*).

рой типа рутил. При избыточном содержании кислорода частицы полностью состояли из диоксида титана, но со структурой типа анатаз.

5.1.2. Жидкофазные методы синтеза TiO_2

В отличие от газофазных методов синтеза нанодисперсного диоксида титана, жидкофазный синтез TiO_2 происходит при низкой температуре, например в сульфатном процессе не выше 400 К [3]. Но образующиеся частицы являются аморфными, и для формирования кристаллической структуры требуется последующий отжиг при $T > 600$ К (анатаз) и $T > 900$ К (рутил) [14]. Кроме того, как показали термогравиметрические исследования, удаление гидроксильной группы и остатков органических компонентов происходит при температуре выше 800 К. На рис. 5.17 приведена зависимость изменения массы синтезированного золь-гель методом нанодисперсного диоксида титана при нагреве. Нагрев аморфного диоксида титана или TiO_2 со структурой анатаз до такой температуры ведет к началу формирования решетки рутил, что затрудняет синтез диоксида титана (анатаз) жидкофазным методом.

Рис. 5.17. Термогравиметрический анализ нанодисперсного диоксида титана, синтезированного золь-гель методом [3].



В работе [15] наноразмерный TiO_2 получали медленным добавлением 1.5 мл TiCl_4 в 15 мл этанола при комнатной температуре. Во время процесса выделялось большое количество HCl . Полученный светло-желтый раствор в течение нескольких дней выдерживали для образования твердого осадка (геля). Затем раствор геля выпаривали при 350 К до образования сухого геля и прокаливали в

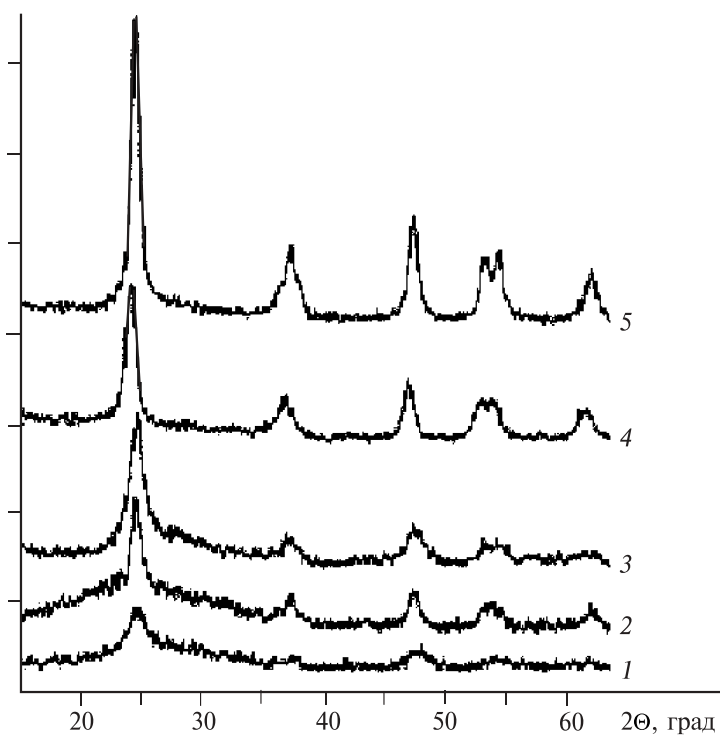


Рис. 5.18. Влияние времени гелеобразования на кристаллическую структуру порошка TiO_2 .
1 — 24 ч; 2 — 48; 3 — 72; 4 — 96; 5 — 120 ч [15].

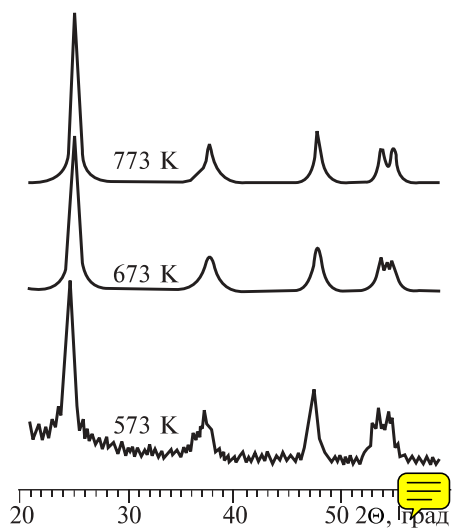


Рис. 5.19. Влияние температуры прокаливания на кристаллическую структуру порошка TiO_2 [15].

атмосфере воздуха при различной температуре и продолжительности времени до формирования порошка TiO_2 . Аноатанная структура порошка TiO_2 формировалась после прокаливания при температуре от 600 до 800 К. Как указывают авторы, время гелеобразования влияет на формирования TiO_2 с аноатанной структурой. После прокаливания геля, образованного за 24 ч, при

700 К в течение 1 ч формируется аморфный порошок. На рис. 5.18 приведены рентгенофазовые диаграммы для различных времен ге-

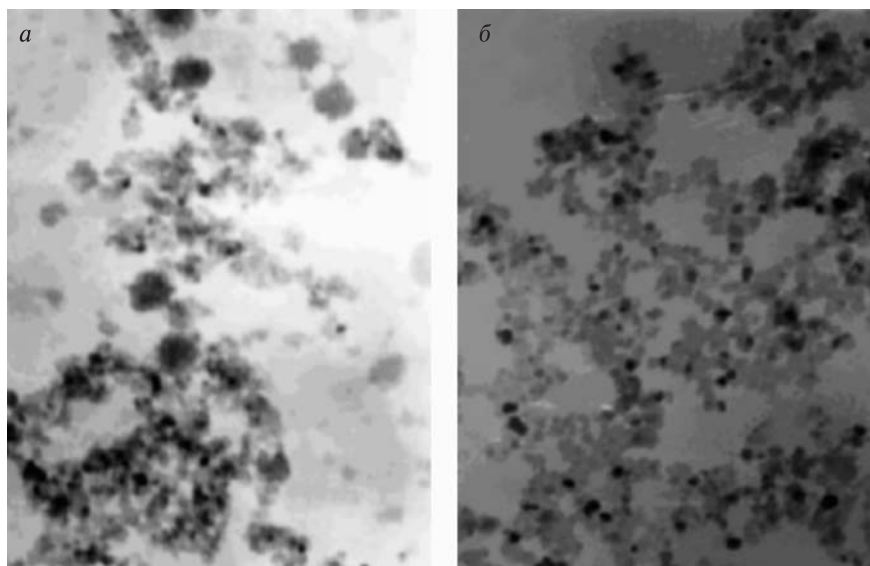


Рис. 5.20. Типичные ПЭМ-фотографии наноразмерного порошка TiO_2 для различных времен гелеобразования.

a — 24 ч; *б* — 120 ч.

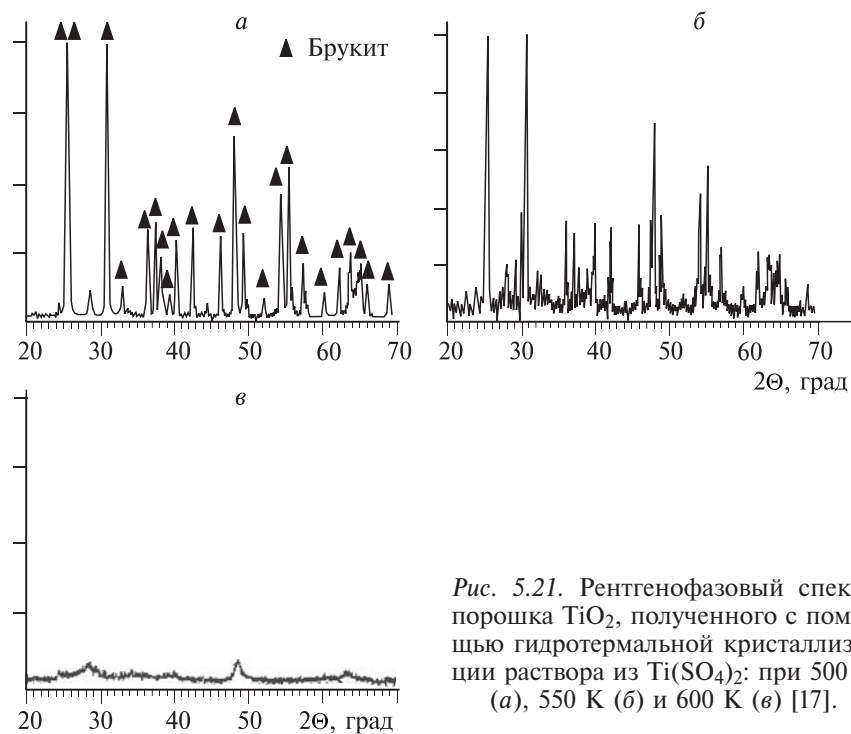


Рис. 5.21. Рентгенофазовый спектр порошка TiO_2 , полученного с помощью гидротермальной кристаллизации раствора из $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$: при 500 К (а), 550 К (б) и 600 К (в) [17].

леобразования порошка TiO_2 , прокаленного при температуре 700 К в течение 1 ч.

На рис. 5.19 показано влияние термической обработки на структуру порошка TiO_2 .

Как указывают авторы, время гелеобразования влияет также на размер и дисперсность порошка. Обнаружено, что с увеличением времени гелеобразования увеличивается размер частиц, а также улучшается дисперсность порошка. На рис. 5.20 представлены ПЭМ-фотографии для различных времен гелеобразования после прокаливания при 700 К в течение 1 ч.

Авторами работы [16] предложен метод синтеза пористого порошка TiO_2 с помощью гидролиза тетраизопророксида титана (ТТИР; $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) при различных температурах и молярном соотношении воды и ТТИР. В работе рассмотрена зависимость фазового перехода от температуры гидролиза и молярного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{ТТИР}$. Показано, что при повышении температуры гидролиза от 300 до 350 К повышалась и температура, при которой происходи-

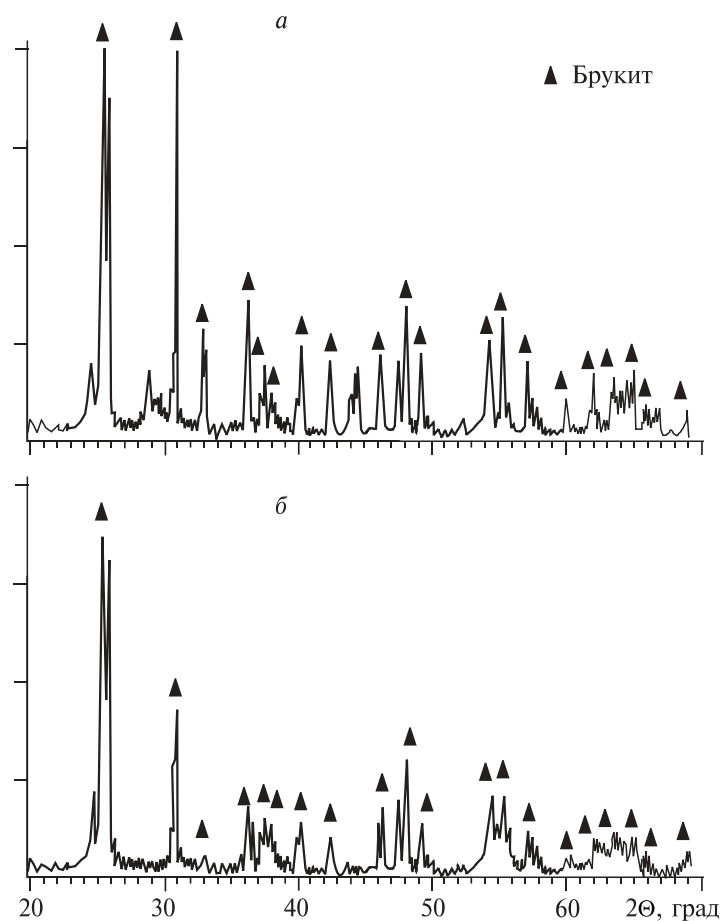


Рис. 5.22. Рентгенофазовые кривые порошка, полученные с помощью гидротермической кристаллизации коллоидного раствора TiCl_4 при 500 К (а) и 600 К (б) [17].

ла трансформация, с 600 до 700 К аморфный \rightarrow анатаз и с 900 до 1100 К анатаз \rightarrow рутил. Но этот эффект исчезал, если концентрация воды была высокой ($\text{H}_2\text{O}/\text{TTIP} > 20$).

В работе [17] также представлен золь-гель метод синтеза диоксида титана при использовании двух различных прекурсоров: $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ и TiCl_4 . Авторами установлено, что формирование кристаллической структуры типа брукит начинается после прокаливании раствора при температуре больше 500 К для обоих прекурсоров. На рис. 5.21 показаны рентгенофазовые диаграммы для наноразмерного порошка

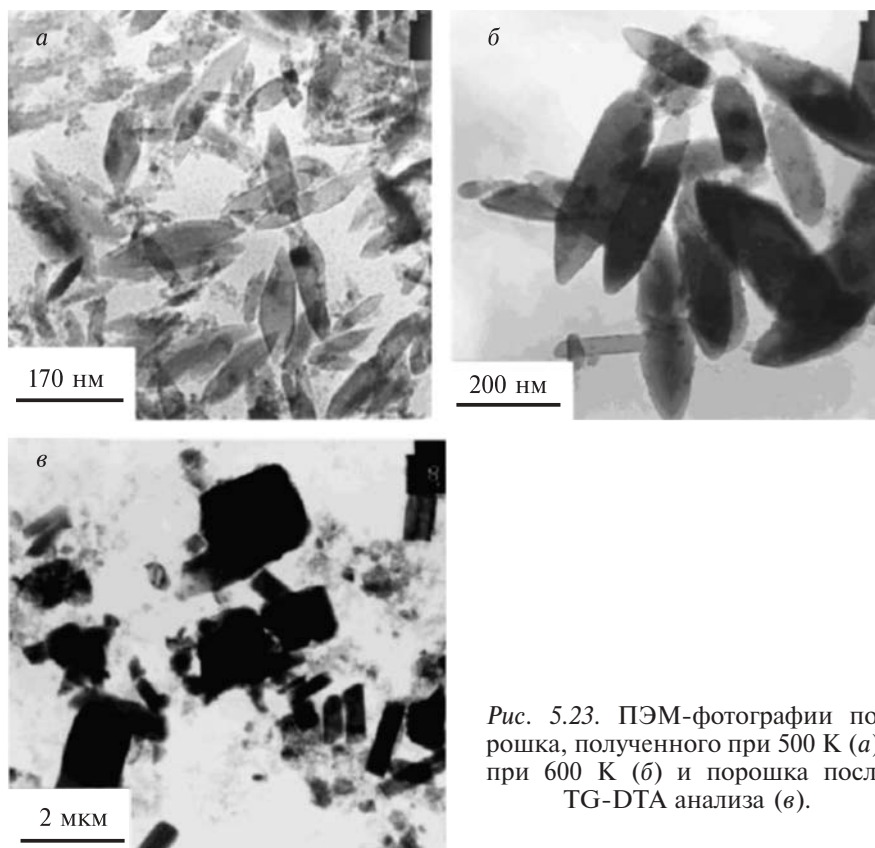


Рис. 5.23. ПЭМ-фотографии порошка, полученного при 500 К (а), при 600 К (б) и порошка после TG-DTA анализа (в).

TiO₂, полученного из прекурсора Ti(SO₄)₂ при различных температурах прокаливания геля [17].

При использовании прекурсора TiCl₄ формирование кристаллической структуры порошка TiO₂ типа брукит начинается с температуры ≈500 К, (рис. 5.22).

На рис. 5.23 приведены ПЭМ-фотографии порошка, полученного при прокаливании раствора TiCl₄ при различных температурах.

В работе [18] представлен метод синтеза нанопроволочек и нанотрубок TiO₂. В данном методе происходит приготовление двух растворов: изопрооксид титана (ТИ) растворялся в этаноле до приготовления ТИ раствора и второй раствор готовился с помощью смешивания этанола (EtOH) с водой и ацетилацетоном (АСАС). Раствор EtOH/АСАС/H₂O медленно добавлялся в раствор ТИ с различными молярными соотношениями при комнатной температуре до образо-

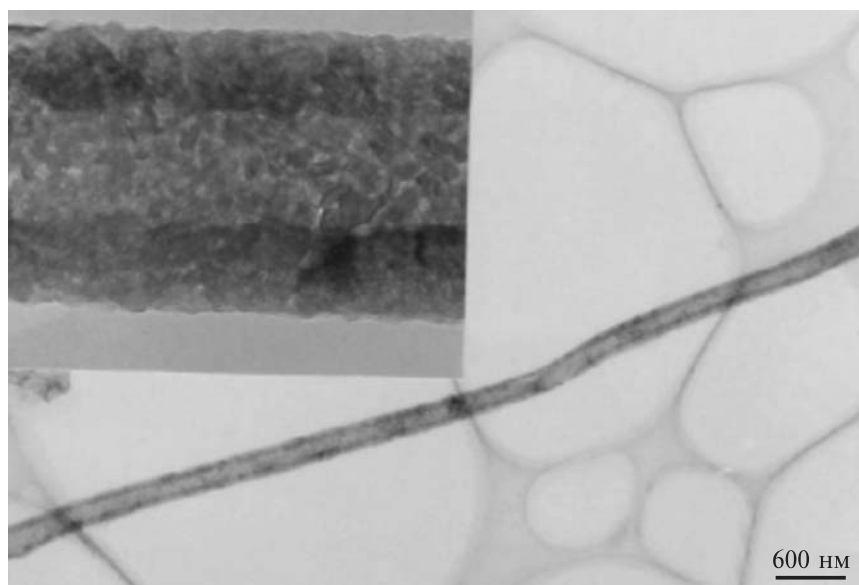


Рис. 5.24. ПЭМ-изображение нанотрубки TiO_2 со стенками около 50 нм [18].

вания золя TiO_2 . Анод из алюминиевой мембраны, с порами около 200–250 нм, погружался в этот раствор на разное время. После просушки алюминиевый анод, содержащий золь, в течение одного дня нагревался в атмосфере воздуха до 700 К. В результате в порах анода образовывались нанотрубки и нанопроволочки. Авторы утверждают, что в этих условиях формируется поликристаллические нанотрубки TiO_2 анатазной структуры. На рис. 5.24 представлена ПЭМ-фотография нанотрубки.

В работе [19] были выполнены исследования изменения структуры диоксида титана, синтезированного золь-гель методом из тетрабутоксититана. Исходно аморфный гель TiO_2 при нагревании до

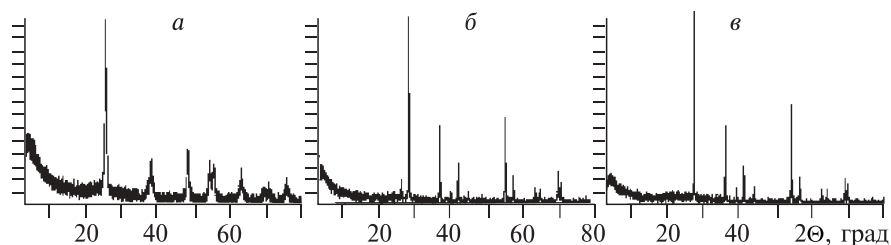


Рис. 5.25. Рентгенофазовый анализ порошка TiO_2 , полученного золь-гель методом, после прокаливания до температуры 400 К (а), 800 К (б) и 1200 К (в) [19].

температуры 700 К приобретал кристаллическую структуру с решеткой типа анатаз. При нагревании до 1100 К происходила неполная перестройка кристаллической решетки анатаз в рутильную форму, а после нагревания до 1500 К — полная перестройка кристаллической решетки в рутильную форму. На рис. 5.25 показаны рентгено-фазовые кривые для этого наноразмерного порошка.

5.1.3. Синтез нанодисперсного TiO_2 методом механического измельчения

Результаты исследования порошка TiO_2 , полученного методом измельчения, представлены в работе [20]. Измельчение TiO_2 типа анатаз происходило в планарной шаровой мельнице в атмосфере воздуха. Шлифовальные инструменты изготавливались из стали, алюминия и циркония.

Авторы указывают, что рутильная форма TiO_2 формируется при длительном размоле в шаровой мельнице. На рис. 5.26 показано общее развитие объемной доли анатаза, рутила и TiO_2 II как функция от времени измельчения.

Рис. 5.26. Объемная доля различных модификаций TiO_2 как функция от времени измельчения с шлифовальными инструментами из стали [20].

1 — рутил; 2 — TiO_2 II; 3 — анализ.

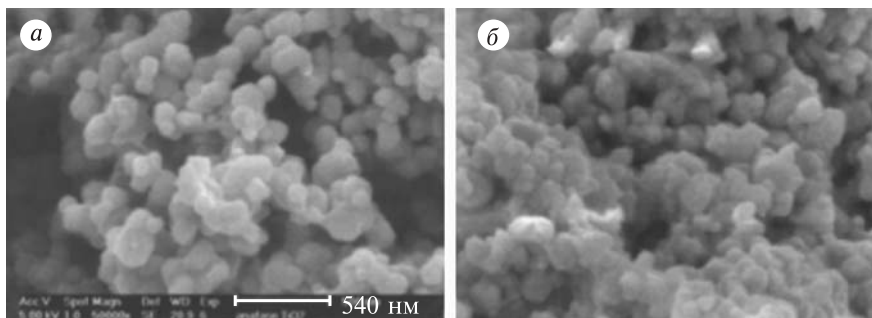
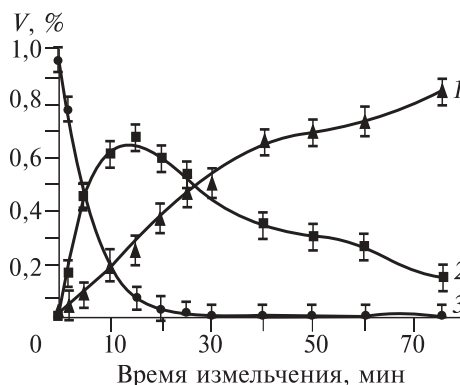


Рис. 5.27. СЭМ-фотографии исходного (а) и порошка после измельчения с инструментами из стали в течение 15 минут (б).

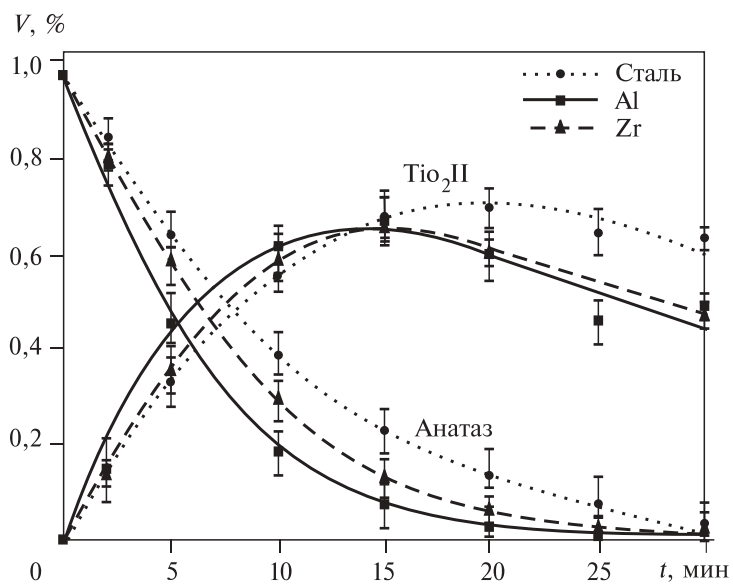


Рис. 5.28. Изменение объемной доли анатаза и TiO_2 II в течение механического измельчения при использовании разных материалов.

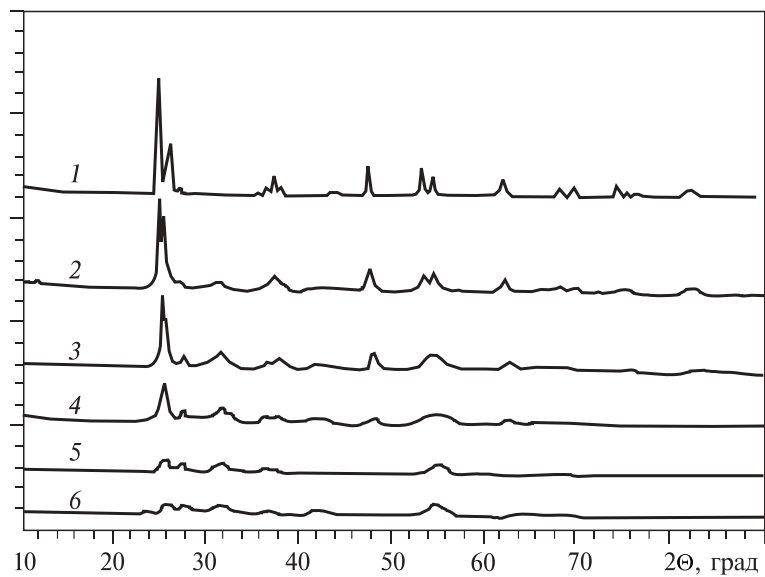


Рис. 5.29. РФА исходного TiO_2 (1) и измельченного в течение 1.5 ч (2), 3 ч (3), 12 ч (4), 24 ч (5) и 48 ч (6).

На рис. 5.27 приведены фотографии, полученные со сканирующего электронного микроскопа исходного TiO_2 и перемолотого в течение 15 мин.

Авторами также отмечено влияние материала шлифовальных инструментов на кинетику трансформации фазы; эта зависимость представлена на рис. 5.28.

В работах [21, 22] рассмотрены методы получения наноразмерного порошка TiO_2 методом механического измельчения. Обнаружено, что при длительном измельчении происходит аморфизация частиц. На рис. 5.29 приведены данные рентгено-фазового анализа полученных порошков.

5.1.4. Сравнение методов синтеза нанодисперсного диоксида титана

Данные сравнения параметров синтезированного диоксида титана, полученного разными способами, приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Способ синтеза TiO_2	Исходные вещества	Размер частиц	Температура синтеза, °C	Структура решетки	Литературный источник
Хлорный процесс	$TiCl_4 + O_2$	100–400 нм	1400–1500 °C	Рутил + анатаз	[3]
Окисление в диффузном пламени	$TiCl_4 + O_2$	15–30	1700	Анатаз + рутил	[3]
Газофазный гидролиз	$TiCl_4 + H_2O$	18–120 нм	Ниже 600	Аморфные + анатаз	[4]
Метод конденсации	$(C_4H_9O)_4Ti +$ пропанол	20–40	500	Анатаз	[5]
Разложение в плазме ВЧ-разряда	$(C_4H_9O)_4Ti + O_2$	Ср. размер 25 нм	—	Рутил Аморфные	[6, 7]
Лазерная абляция	Ti (или TiO_2) + O_2	10–50 нм 0.1–2 мкм	—	Анатаз	[8, 9]
Абляция импульсным ионным пучком	$Ti + O_2$	4–45 нм 0.3–2 мкм	—	Рутил + анатаз	[10]
Окисление в плазме СВЧ-разряда	$TiN + O_2$	Средний 50 нм	—	Анатаз	[13]
Электрический взрыв проволоки	$Ti + O_2$	20–100 нм	—	Рутил + анатаз	[11]
Сульфатный процесс (мокрый способ)	$TiOSO_4 + H_2O$	100–400 нм	Гидролиз — до 100 °C, отжиг — выше 700 °C	Рутил + анатаз	[3]

5.2. Методы синтеза нанодисперсного диоксида кремния

5.2.1. Области применения нанодисперсного диоксида кремния

Диоксид кремния обладает очень высокой химической стойкостью и низкой себестоимостью сырья для производства. В настоящее время известны следующие области его применения:

- 1) клеи, герметики;
- 2) фармакология, косметика и пищевая промышленность;
- 3) тонеры и проявители;
- 4) пластмассы;
- 5) лаки и краски;
- 6) резинотехническая промышленность;
- 7) каучуки общего назначения;
- 8) силиконовые эластомеры;
- 9) силиконовые пасты.

В электротехнической промышленности возможно использование диоксида кремния как основы для производства особо чистых силикатных материалов специального назначения. Кроме того, диоксид кремния может применяться для изготовления изделий путем замены процесса плавления на спекание. Например, замешивая SiO_2 с водой или раствором полимера, получают пастообразный формовочный материал, из которого методом экструзии или отливки в гипсовых формах изготавливают требуемые изделия. После сушки их спекают при температуре около 1500 К. Физические свойства получаемого материала не отличаются от свойств плавленого кварца.

Исключительная чистота SiO_2 делает его перспективным сырьем для производства оптических стекол и волокон. Технология включает стадии образования геля, его высушивания и дальнейшего спекания.

Благодаря микроскопическим размерам частиц и большому расстоянию между ними, SiO_2 — отличный термоизолятор. Термическая стабильность SiO_2 до температуры 1500 К позволяет применять его при изоляции печей, авиационных турбин и т.д. В качестве наиболее эффективного холодоизолирующего материала диоксид кремния используется в холодильных установках агрегатов для разделения воздуха, а также для термоизоляции емкостей для хранения сжиженных газов при низких температурах. В бумажной промышленности SiO_2 служит вспомогательным веществом для улучшения интенсивности окраски и светочувствительности бумаги.

В химическом производстве SiO_2 применяется как носитель активного вещества (например, в производстве пигментов) и для

предохранения материалов от слеживания и комкования (минеральные удобрения, стиральные порошки и т.п.). Диоксид кремния является хорошим носителем для катализаторов. Поскольку его частицы представляют собой сплошные сферы, не содержащие пор, поверхность выступает как подложка для нанесения металлов или их оксидов, обладающих каталитическими свойствами. При этом реагирующие вещества имеют свободный доступ к активным центрам, что значительно облегчает протекание процессов адсорбции реагентов и десорбции продуктов реакции. При производстве продукции бытовой химии (воски, парафины, сапожные кремы, полировочные пасты) добавка 3–4 % SiO_2 стабилизирует эмульсию и прочность образующейся пленки.

Добавка диоксида кремния в топливо газотурбинных (0.1 %) или поршневых (0.2 %) двигателей предотвращает образование отложений и нагара. В процессе сжигания топлива в двигателях внутреннего сгорания SiO_2 не накапливается, а сбивается с поверхностей цилиндров при взрывах. Добавление 10 % SiO_2 к минеральному маслу позволяет получить твердые смазки высокой температуроустойчивости. При добавлении меньшего количества диоксида кремния образуются смазочные масла различной регулируемой вязкости с высокой температуроустойчивостью и хорошими диэлектрическими свойствами.

Пластины современных аккумуляторов находятся в кислотном электролите, который при загущении SiO_2 становится гелеобразным. В результате гель не выливается из аккумулятора, а SiO_2 не реагирует с кислотой и не влияет на свойства электролита. При добавлении SiO_2 в жидкие системы наблюдается эффект загущения, что имеет особо важное значение в производстве такой продукции, как смазки, лаки, краски, клеи и т.п.

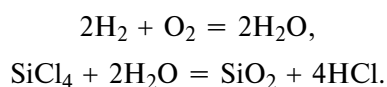
В медицине решающее значение имеет тот факт, что в водной фазе с поверхности SiO_2 десорбируются все ранее адсорбированные вещества, например лекарственные средства.

5.2.2. Методы получения нанодисперсного диоксида кремния

В 1942 г. фирма “Дегусса” опубликовала способ высокотемпературного гидролиза. В последующий период этот способ был доведен до промышленного совершенства, а произведенный им продукт нашел применение во всем мире под названием AEROSIL. Изготовление AEROSIL осуществляется с помощью гидролиза летучего кремниевого соединения в пламени гремучего газа. При этом создается мелкозернистый диоксид кремния, что характерно для данного спо-

соба производства. За счет соответствующих изменений условий реакции целенаправленно варьируются свойства продукта. Для различных областей применения фирма “Дегусса” предлагает специальные типы AEROSIL.

Процесс пламенного гидролиза происходит в газовой фазе плазмы воздушно-водородного пламени при температуре 1400–1700 К:



Реакция сопровождается выделением значительного количества тепла, которое необходимо утилизировать. Практически единственным побочным продуктом является хлористый водород (HCl).

В работе [23] авторами описан новый высокопроизводительный способ получения ультрадисперсного диоксида кремния и оксидов других элементов путем испарения исходной массивной подложки или крупнозернистого порошка с последующей конденсацией. Необходимая для испарения высокая плотность мощности (до 5 МВт/см²) обеспечивается использованием в качестве теплового источника стандартного электронного ускорителя серии ЭЛВ мощностью до 100 кВт с выпуском в атмосферу концентрированного пучка электронов. Получение наночастиц осуществляется разбавлением паров материала подложки воздухом сразу после испарения и выводом паров из зоны испарения с последующим быстрым охлаждением. Для этого в камере имеется канал отсоса паро-воздушной смеси и регулируемые каналы подачи воздуха. Принудительное уменьшение концентрации паров не позволяет жидким частицам сливаться, а твердым спекаться. На выходе из камеры паровоздушная смесь дополнительно смешивается с воздухом для “закалки” частиц, содержащихся в потоке. По разработанному способу уже получены ультрадисперсные порошки оксидов кремния, алюминия, магния и циркония, состоящие из частиц размером 50–200 нм с удельной поверхностью более 100 м²/г.

По результатам проведенных в работе [23] физико-химических исследований порошка установлено, что частицы в полученных порошках действительно входят в состав вторичных конгломератов, обладают определенной пористостью и имеют полностью аморфизованную структуру. Частицы диоксида кремния состоят из кремнеземного ядра, гидроксильной оболочки и адсорбированной воды, содержат на поверхности другие молекулы, в частности органику.

В работе [24] показано, что испарение мишени излучением CO₂-лазера с последующей конденсацией паров в потоке рабочего газа является одним из перспективных методов получения нанопорошков однородного состава сложных или смесевых веществ.

Новый метод химического осаждения из газовой фазы для получения неагломерированных наночастиц, в котором используется нанесение заряда на частицы, представлен в [25]. Используя коронный разряд как ионизатор, для системы TEOS/O₂ авторами получены наночастицы SiO₂. Фотографии, выполненные на сканирующем электронном микроскопе, показали, что кулоновская сила отталкивания заряженных частиц препятствует их коагуляции.

В работе [26] представлена новая экспериментальная установка проточного диффузионного пламенного реактора для синтеза наноразмерного диоксида кремния с помощью окисления гексаметилди-силоксана. В ходе усовершенствования установки увеличилась производительность до 130 г/ч. Как утверждают авторы, размер можно изменять в пределах от 15 до 170 нм.

В заключение можно отметить, что все газофазные методы получения нанодисперсного порошка диоксида титана являются высокопроизводительными, но существенный недостаток этих методов — высокая температура, что приводит к большим энергозатратам.

Для газофазного синтеза нанодисперсных частиц TiO₂ с кристаллической структурой наиболее важный параметр процесса — температура газа в области конденсации. Кристаллическая структура частиц в равновесных условиях формируется только при температуре выше 900 К (анатаз) и 1100 К (рутил). Если в области конденсации температура ниже, то образуются аморфные частицы и в дальнейшем требуется отжиг.

В отличие от газофазных методов синтеза, жидкофазный синтез происходит при более низкой температуре, но существенным недостатком золь-гель метода является большое время получения геля, которое составляет от нескольких часов до нескольких суток, и необходимость последующего длительного прокаливания геля. Этот метод экологически не безопасен из-за использования органических растворителей.

В настоящее время не существует неравновесных плазмохимических газофазных методов получения нанопорошков TiO₂ с кристаллической структурой. Известно, что неравновесные плазмохимические процессы могут существенно снизить энергозатраты на проведение процесса синтеза.

5.3. Синтез нанодисперсного диоксида кремния в низкотемпературной плазме

Выполненный литературный обзор показал, что диоксид кремния является одним из основных нанодисперсных материалов, применяемых в различных областях. Новый метод синтеза нанодисперсных оксидов использован для получения диоксида кремния. В качестве прекурсора был выбран тетрахлорид кремния, так как он широко используется в технологических переделах различных крупнотоннажных производств, например при производстве полупроводникового кремния.

5.3.1. Разложение тетрахлорида кремния в смеси с водородом

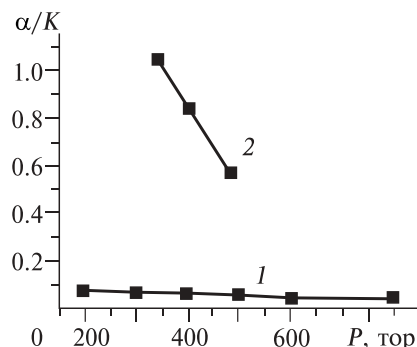
Водородное восстановление является наиболее распространенным способом получения чистых металлов из галогенидов [27]. Этот процесс осуществляется в термодинамически равновесных условиях при высокой температуре и требует значительных энергозатрат. Перспективно использование для разложения тетрахлорида кремния неравновесных плазмохимических процессов, позволяющих проводить химические реакции при низких температурах.

Исследования процессов разложения газофазного тетрахлорида кремния в смеси с водородом при воздействии импульсного высокопоточного электронного пучка (СЭП) проведены А.И. Пушкаревым и Г.Е. Ремневым. Для исследований плазмохимических процессов реконструирован в электронный вариант источник мощных ионных пучков «Темп» [28]. Параметры пучка — кинетическая энергия электронов 300 кэВ, ток пучка в максимуме 6 кА, длительность импульса на полувывоте 60 нс, плотность тока на входе реактора 0.4 кА/см².

При воздействии СЭП на смесь $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ с увеличением числа импульсов зарегистрирована убыль тетрахлорида кремния и наработка хлористого водорода. В качестве конечных продуктов разложения тетрахлорида кремния зафиксировано образование конденсированных частиц (кластеров). Косвенным подтверждением образования кластеров в объеме реактора является формирование центров рассеяния луча рубинового лазера при прохождении через объем реактора (образование «следа» луча лазера в объеме реактора) после инъекции электронного пучка. В исходной рабочей смеси «след» луча лазера не наблюдался.

Исследование затухания звуковых волн, формируемых в реакторе при инъекции электронного пучка, показало, что коэффициент поглощения звуковых волн при диссипации электронного пучка в

Рис. 5.30. Зависимость нормированного коэффициента поглощения звука в реакторе от давления:
1 — Ar, O₂, N₂; 2 — SiCl₄.



парофазном тетрахлориде кремния в 12–19 раз выше, чем расчетное значение. Расчет выполнен по формуле, учитывающей затухание гармонических колебаний в замкнутом цилиндрическом реакторе [29]. На рис. 5.30 показана зависимость коэффициента поглощения энергии звуковых колебаний в реакторе от давления для нескольких газов. Для сопоставления коэффициентов поглощения в разных газах его величину нормировали на коэффициент, учитывающий теплофизические свойства газов [29]. Точки на рис. 5.30 соответствуют экспериментальным данным, кривая 1 — расчет по формуле, учитывающей поглощение при отражении от торцов реактора и боковых стенок при распространении вдоль реактора [29].

Для азота, аргона и кислорода расхождение расчетных и экспериментальных значений не превышает 30 %. Точки кривой 2 соответствуют экспериментальным значениям коэффициента поглощения при генерации звуковых волн в парофазном тетрахлориде кремния. Значительное увеличение коэффициента поглощения при этом может быть обусловлено рассеянием на кластерах в реакторе, которые образовались при инъекции электронного пучка.

Известно, что наноразмерные частицы чистых металлов и кремния обладают высокой химической активностью [2, 30], что, по-видимому, препятствовало наработке и сохранению в атмосфере, содержащей кислород, чистого кремния при разложении тетрахлорида кремния импульсным электронным пучком в атмосфере водорода. В объеме реактора образовывался порошок темного цвета, который после напуска воздуха в реактор приобретал белый цвет. При вскрытии камеры плазмохимического реактора и заполнении камеры воздухом происходила реакция с кислородом и образование порошка диоксида кремния.

Расчеты баланса энергии процессов при разложении тетрахлорида кремния показали, что энергозатраты СЭП на диссоциацию молекулы SiCl₄ составляют не более 1.9 эВ (оценка сверху). В результате исследования диссоциации парофазного тетрахлорида кремния и измерения энергозатрат установлено, что при инъекции

сильноточного импульсного электронного пучка реализуется цепной плазмохимический процесс. Наиболее вероятно совместное действие ионно-кластерного механизма цепной реакции и диссоциации колебательно-возбужденных молекул с участием продуктов разложения в экзотермической реакции. Другие механизмы организации цепного процесса в нашем случае не могут объяснить баланс энергии между затратами энергии на прямое восстановление кремния и необходимыми затратами энергии с учетом числа диссоциированных молекул SiCl_4 и энергии диссоциации тетрахлорида кремния [31].

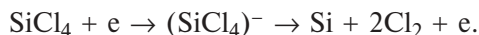
5.3.2. Разложение тетрахлорида кремния в смеси с кислородом и водородом

С целью снижения энергозатрат на разложение тетрахлорида кремния и стабилизации продуктов реакции в состав исходной реакгентной смеси тетрахлорида кремния с водородом вводился молекулярный кислород. Импульсный электронный пучок инициировал реакцию окисления водорода, которая сопровождалась выделением значительного количества энергии и наработкой радикалов, а также диссоциацию тетрахлорида кремния с образованием атомарного хлора (который вступал в экзотермическую реакцию с водородом). Исследования выполняли на импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [32]. Параметры электронного пучка: кинетическая энергия электронов 500 кэВ, длительность импульса 60 нс., энергия в импульсе 100 Дж.

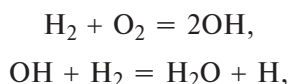
При воздействии импульсного электронного пучка на смесь тетрахлорида кремния, кислорода и водорода происходит разложение SiCl_4 электронным ударом в реакции

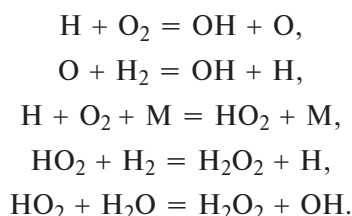


Тетрахлорид кремния как галогенид обладает большим сродством к электрону, поэтому его разложение возможно также и при диссоциативном прилипании низкоэнергетичных электронов в реакции

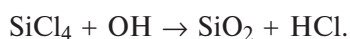


Кроме того, происходит инициирование реакции окисления водорода, основные из которых [33, 34]:





В реакции окисления водорода образуются радикалы OH, при взаимодействии которых с тетрахлоридом кремния происходит синтез диоксида кремния



Для смеси 50 ммоль O_2 + 75 ммоль H_2 + 20 ммоль SiCl_4 полное разложение тетрахлорида кремния протекало за один импульс электронного пучка. При энергии электронного пучка 100 Дж за импульс энергозатраты электронного пучка на синтез диоксида кремния из тетрахлорида кремния составили 5 кДж/моль, что значительно ниже энтальпии образования SiCl_4 , равной 638 кДж/моль [35]. Баланс энергии основных процессов, происходящих при воздействии импульсного электронного пучка на смесь тетрахлорида кремния с кислородом и водородом, приведен ниже:

Энергия электронного пучка	100 Дж
Энтальпия образования 20 ммоль тетрахлорида кремния (638 кДж/моль)	12.8 кДж
Энерговыведение в реакции $\text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 241.8$ кДж/моль	7.3 кДж
Энерговыведение в реакции $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 911$ кДж/моль	18.2 кДж

Внешний вид синтезированного порошка SiO_2 показан на рис. 5.31.

Процесс деструкции тетрахлорида кремния в смеси с водородом и кислородом при инъекции импульсного электронного пучка носил взрывной характер, что вместе с наличием нижнего предела (по давлению) воспламенения реакгентной смеси указывает на цепной разветвленный ха-



Рис. 5.31. Внешний вид синтезированного диоксида кремния.

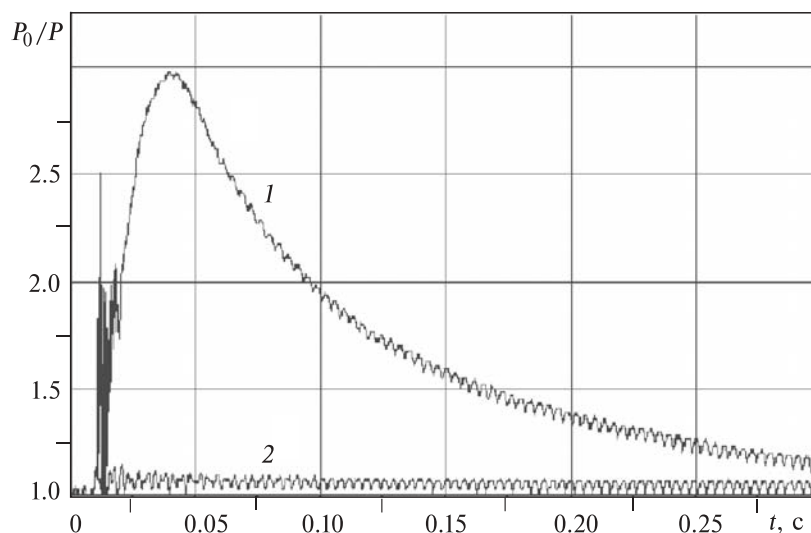


Рис. 5.32. Изменение давления (нормированного на исходное давление) в замкнутом реакторе при инъекции импульсного электронного пучка в смесь $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2$.

1 — цепная реакция; 2 — нагрев смеси газов электронным пучком.

характер процесса синтеза диоксида кремния при разложении SiCl_4 . Изменение давления в плазмохимическом реакторе после инъекции электронного пучка представлено на рис. 5.32.

5.3.3 Химический и структурный состав синтезированного диоксида кремния

Выполненный анализ состава образующегося порошка методом резерфордского обратного рассеяния показал, что на 99.8 % (в атомных процентах) он состоит из SiO_x при $x = 1.76$. Элементный состав синтезированного диоксида кремния приведен ниже. Важно отметить полное отсутствие (в пределах чувствительности прибора) хлора в образующемся твердом продукте.

Si	36.14 %	K	0.2 %
O	63.62 %	Pb	0.11 %
Ca	0.1 %	Al	0.11 %

Химический состав диоксида кремния был определен также на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «Oxford

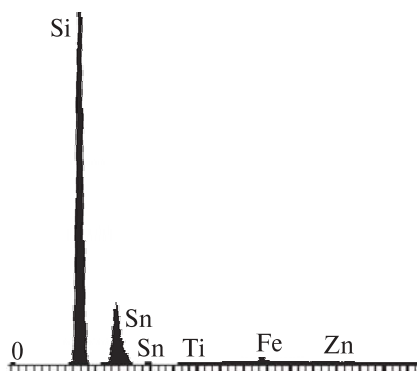


Рис. 5.33. Рентгенофлуоресцентный спектр диоксида кремния.

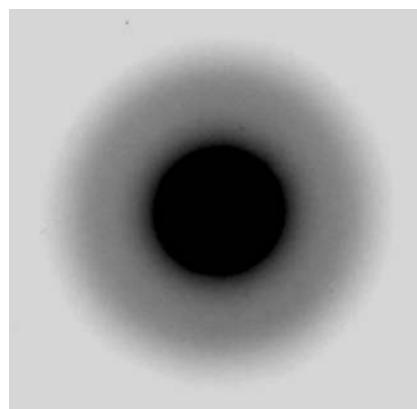


Рис. 5.34. Микродифрактограмма УДП диоксида кремния.

ED2000». На рис. 5.33 показан рентгенофлуоресцентный спектр синтезированного диоксида кремния.

Химический состав наноразмерного порошка, определенный рентгенофлуоресцентным методом, следующий:

Элемент	Содержание, мас.%	Элемент	Содержание, мас.%
Si	99.50 ± 0.08	Cu	0.058 ± 0.004
Fe	0.22 ± 0.01	Zn	0.04 ± 0.01

Данная установка позволяет регистрировать элементы с порядковым номером более 10 (Na и выше), поэтому нет данных по содержанию кислорода и хлора.

Анализ микродифракции электронного пучка показал, что в наших условиях формируется аморфный диоксид кремния (рис. 5.34).

Наличие аморфной структуры синтезированного диоксида кремния подтверждает и рентгенофазовый анализ (рис. 5.35). Наличие второго максимума (80–100 град) в рентгенограмме обусловлено, скорее всего, нанодисперсным состоянием исследуемого диоксида кремния.

5.3.4. Распределение наночастиц диоксида кремния по размерам в зависимости от режима плазмохимического синтеза

Рассмотрим результаты исследования распределения наночастиц диоксида кремния по геометрическому размеру в зависимости от концентрации исходной смеси газов и режима проведения плазмохимического синтеза, инициируемого импульсным сильноточ-

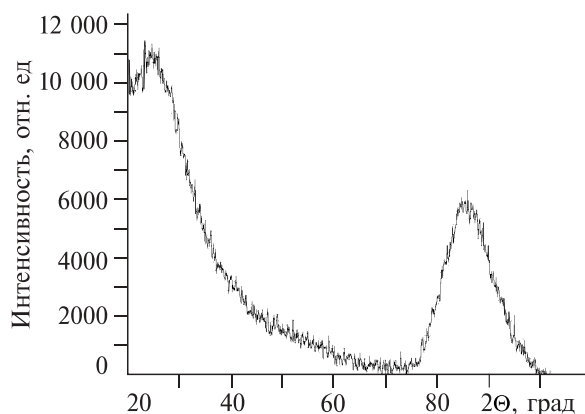


Рис. 5.35. Рентгенофазовый анализ аморфного диоксида кремния.

ным электронным пучком, из газофазной смеси тетрахлорида кремния, водорода и кислорода. Обнаружена закономерность укрупнения частиц при последующем воздействии импульсного электронного пучка [36].

Электронный пучок инжестировался с торца в замкнутый реактор — цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 9 см и объемом 1.6 л. Частота следования последовательных импульсов электронного пучка составляла 0.5 Гц. Полное разложение тетрахлорида кремния и образование SiO_2 происходило за один импульс электронного пучка. Размер частиц порошка SiO_2 определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-100CXII. Построение гистограмм проводились с оцифрованных слайдов, полученных на просвечивающем электронном микроскопе.

Влияние концентрации тетрахлорида кремния в исходной реакгентной смеси. С целью определения влияния начальной концентрации SiCl_4 в исходной реакгентной смеси тетрахлорида кремния с кислородом и водородом на геометрический размер синтезируемого порошка выполнены исследования при изменении содержания тетрахлорида кремния и постоянном парциальном давлении кислорода и водорода. На рис. 5.36, а представлены ПЭМ-фотография и гистограмма распределения частиц диоксида кремния при составе исходной смеси 11.5 ммоль O_2 + 23 ммоль H_2 + 25 ммоль SiCl_4 .

Получено, что средний размер синтезируемых частиц равен 134 нм.

Уменьшение содержания тетрахлорида кремния в исходной смеси приводит к уменьшению геометрического размера синтези-

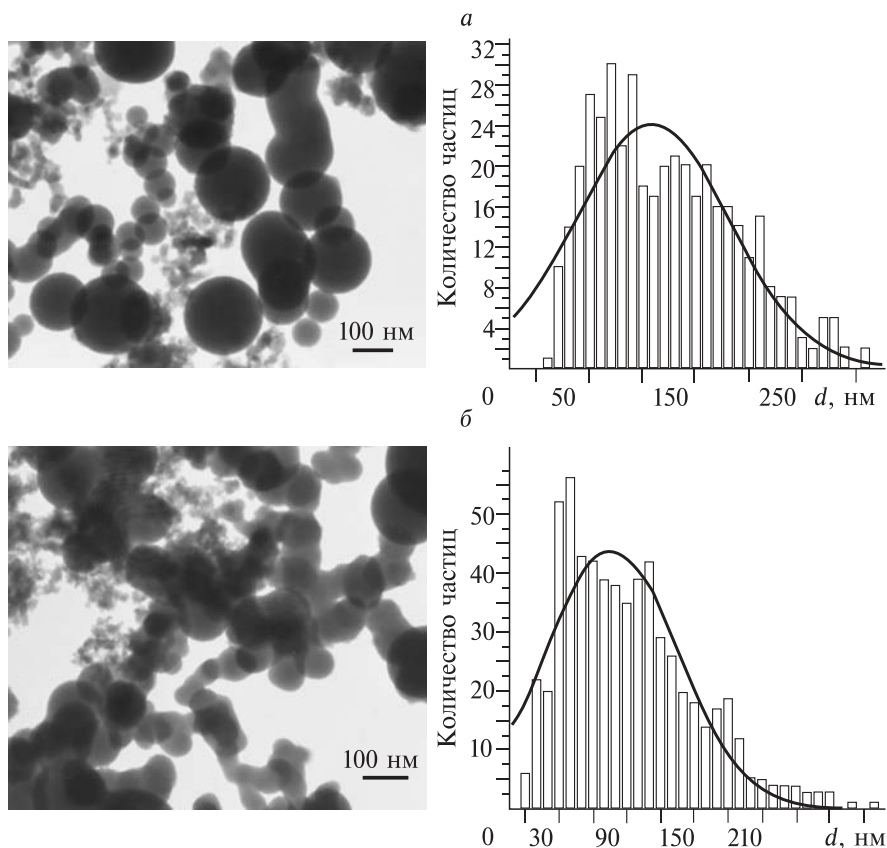


Рис. 5.36. ПЭМ-фотографии порошка диоксида кремния и гистограммы распределения частиц по геометрическому размеру для разного состава исходной смеси.

руемых частиц (рис. 5.36, б). Использовался следующий состав исходной смеси: 11.5 ммоль O_2 + 23 ммоль тор H_2 + 13 ммоль $SiCl_4$.

Из гистограммы видно, что средний размер синтезируемого порошка уменьшился и составляет 90 нм.

Влияние буферного газа. Синтез нанодисперсных частиц при воздействии импульсного электронного пучка проходит в наших условиях путем конденсации молекул диоксида кремния. Наличие инертного буферного газа, который препятствует процессу конденсации, должно снижать размер синтезируемых частиц. В качестве буферного газа выбран азот. Кроме того, он применялся с целью определения возможности использования воздуха вместо чистого

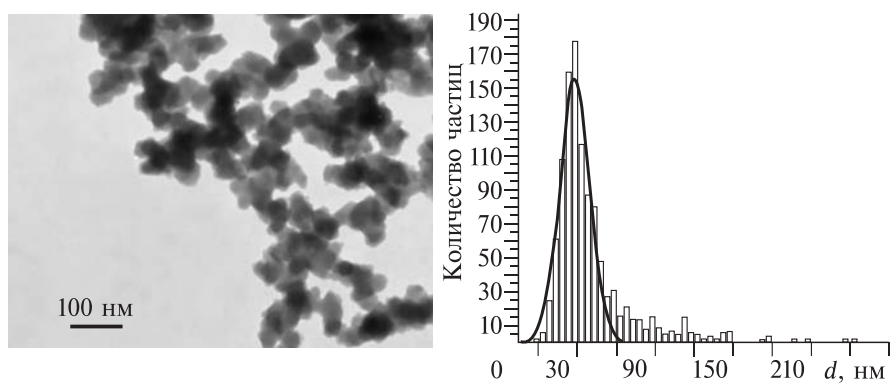


Рис. 5.37. Фотография порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по геометрическому размеру.

кислорода в процессе синтеза наноксидов. На рис. 5.37 представлены ПЭМ-фотография и гистограмма распределения частиц по геометрическому размеру при составе исходной смеси: 11.5 ммоль O_2 + 23 ммоль H_2 + 47 ммоль N_2 + 25 ммоль $SiCl_4$.

Следует отметить снижение геометрического размера нанопорошка, в исходную смесь которого добавлен азот. Средний размер частиц уменьшился с 134 нм до 43 нм (см. рис. 5.36, а).

Уменьшение содержания тетрахлорида кремния с 25 до 13 ммоль в исходной смеси, содержащей 11.5 ммоль O_2 + 23 ммоль H_2 + 47 ммоль N_2 , привело к дальнейшему уменьшению геометрического размера частиц. Средний геометрический размер частиц при этом составил 27 нм.

В другой серии экспериментов, проведенных в реакторе другой конструкции, получены аналогичные результаты по влиянию начальной концентрации тетрахлорида кремния на размер синтезируемых частиц диоксида кремния. На рис. 5.38 приведена фотография порошка, выполненная на просвечивающем электронном микроскопе, и гистограмма распределения частиц по размерам. Удельная площадь поверхности, измеренная по методу БЭТ, составила 42 m^2/g .

Увеличение содержания тетрахлорида кремния и уменьшение парциального давления кислорода и водорода приводит к росту среднего размера частиц SiO_2 . На рис. 5.39 приведены фотография ультрадисперсного порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по размерам при синтезе из смеси 33 ммоль O_2 + 67 ммоль H_2 + 25 ммоль $SiCl_4$. Удельная площадь поверхности, измеренная по методу БЭТ, составила 27 m^2/g , средний размер 78 нм.

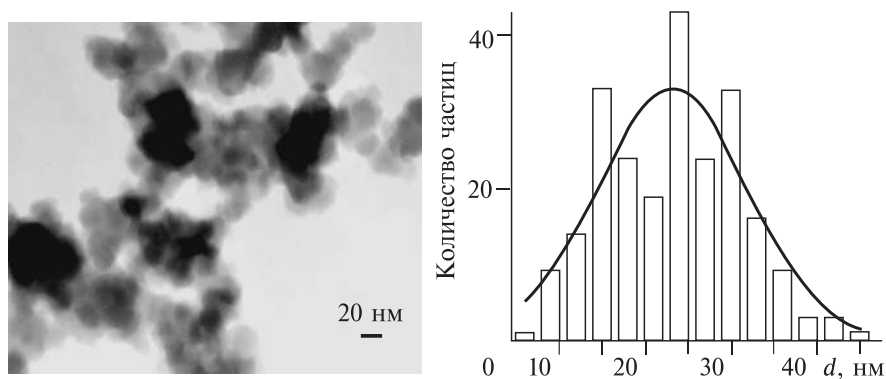


Рис. 5.38. Фотография ультрадисперсного порошка диоксида кремния, полученная на просвечивающем электронном микроскопе, и гистограмма распределения частиц по размерам (ср. размер 25.5 нм). Исходная смесь: 50 ммоль O_2 + 75 ммоль H_2 + 19 ммоль $SiCl_4$.

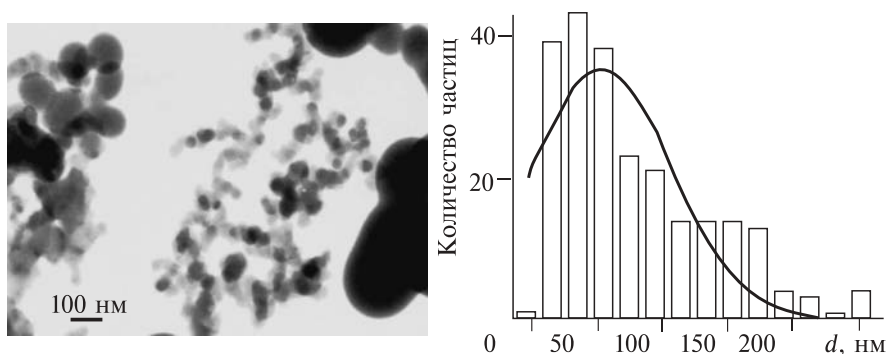


Рис. 5.39. Фотография и гистограмма распределения размеров порошка SiO_2 .

Влияние последующих воздействий электронного пучка на синтезированные частицы диоксида кремния. Проведены также исследования закономерности распределения наночастиц SiO_2 по размерам в зависимости от числа последующих воздействий импульсов электронного пучка на нанодисперсный диоксид кремния, синтезированный при воздействии первого импульса.

На рис. 5.40 приведена фотография порошка, полученная на просвечивающем электронном микроскопе, и гистограмма распределения частиц по размерам после однократного воздействия пучка. Частицы имеют геометрический размер в диапазоне 5–200 нм. Из гистограммы видно, что большинство полученных частиц имеют

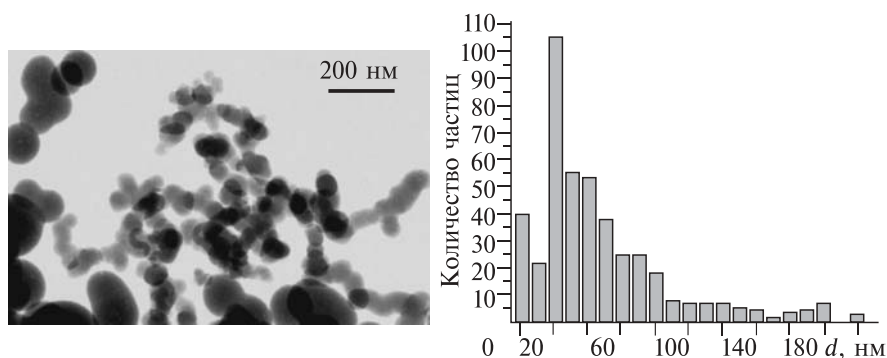


Рис. 5.40. Фотография и гистограмма распределения частиц порошка SiO_2 по размеру после однократного воздействия электронного пучка.

размер около 30 нм, но также наблюдаются еще пики при 80, 120–140 и 180 нм.

После трех последовательных воздействий электронного пучка характерных изменений в распределении по размерам не наблюдается. Установлено, что большинство частиц имеют геометрический размер около 30 нм и видны 2 пика при 80 и 140 нм.

На рис. 5.41 приведена фотография порошка и гистограмма распределения частиц по размеру после пяти последовательных воздействий пучка при тех же соотношениях компонент в исходной газовой смеси. Определено, что большинство образованных частиц имеют размер 80 нм, но также наблюдаются пики при 30 и 130 нм.

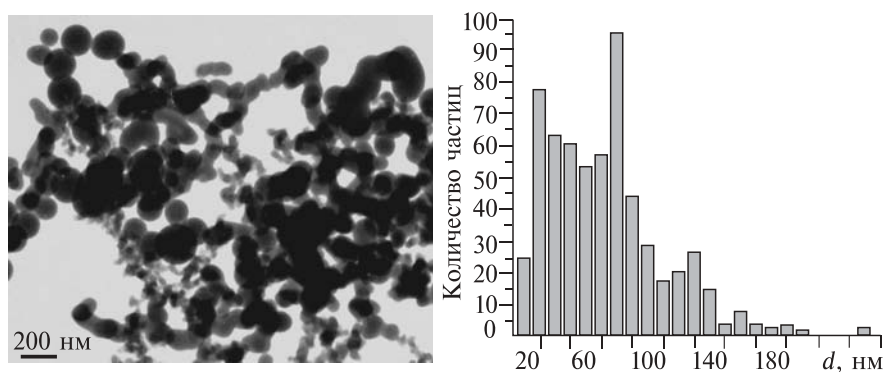


Рис. 5.41. Фотография порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по размерам после 5-ти последовательных воздействий импульсного электронного пучка.

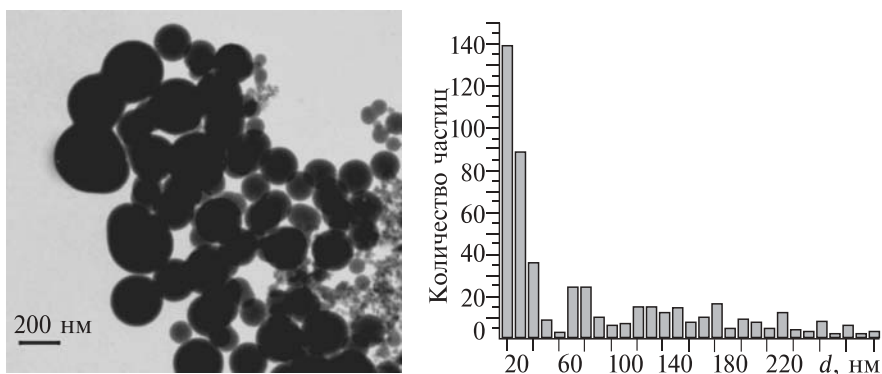


Рис. 5.42. Фотография порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по размерам после 10 последовательных воздействий импульсного электронного пучка.

На рис. 5.42 приведена фотография порошка и гистограмма распределения частиц по размерам после 10 последовательных воздействий пучка.

Видно, что размер частиц увеличился и составляет в среднем около 140 нм, но также наблюдается значительное количество частиц с размером менее 30 нм. Это возможно частицы, которые не попали под воздействие импульсного электронного пучка.

Характерным является формирование частиц правильной сферической формы со значительно большим размером. В данном случае средний размер частиц возрос почти в 10 раз. Шарообразная форма частиц может свидетельствовать о том, что увеличение размера частиц происходит через расплав. Но расчеты показывают, что энергии электронного пучка недостаточно для расплавления образованных частиц. Нагрев порошка, образующегося за один цикл (0.3 г) при условии полного поглощения энергии электронного пучка, не превышает 500 °С. При частоте следования импульсов электронного пучка, используемой в эксперименте (0.5 Гц), за время между импульсами температура в реакторе снижалась до исходной. По всей видимости, процесс объединения идет за счет поверхностной энергии первичных наноразмерных частиц.

5.3.5. ИК-спектроскопия нанодисперсного диоксида кремния

Одним из распространенных методов анализа химического состава и строения твердых веществ является измерение оптического спектра поглощения в инфракрасной области [37]. Использо-

ние этого метода для исследования нанодисперсных частиц позволяет выполнить объемный анализ вещества, так как глубина проникновения ИК-излучения превышает геометрический размер частиц.

Наноразмерные оксиды синтезировали при инъекции импульсного электронного пучка в газофазную смесь тетрахлорида кремния, кислорода и водорода. Реактор — цилиндр из кварцевого стекла с внутренним диаметром 14 см и объемом 6 л. Полная конверсия тетрахлорида кремния происходила за один импульс электронного пучка. Источник электронного пучка — импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500 [33]. На рис. 5.43 приведен характерный спектр отражения инфракрасного излучения синтезированным диоксидом кремния. Полоса поглощения в диапазоне $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ соответствует поглощению при возбуждении связи O–H ($\nu_1(\text{OH})$ на 3500 см^{-1} и $\nu(\text{H}_2\text{O})$ на 3300 см^{-1}). Полоса поглощения с волновым числом 1650 см^{-1} соответствует связи H–O–H ($\nu_2(\text{H}_2\text{O})$) [38]. Пики поглощения с волновым числом 1190 , 1080 и 790 см^{-1} соответствуют тетраэдрической структуре диоксида кремния ($\nu_{\text{as}}(\text{SiO}_4)$ LO, $\nu_{\text{as}}(\text{SiO}_4)$ TO и $\nu_{\text{s}}(\text{SiO}_4)$ соответственно) [39].

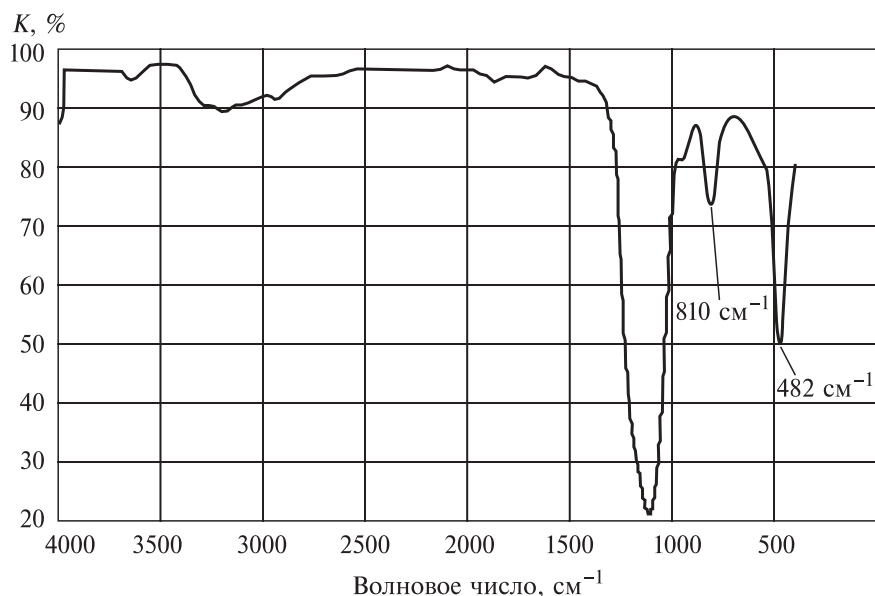


Рис. 5.43. ИК-спектр **поглощения** синтезированного нанодисперсного диоксида кремния.

Разработанный цепной плазмохимический процесс синтеза наноразмерного диоксида кремния позволяет существенно снизить затраты энергии по сравнению с другими методами. Удельный расход электроэнергии на осуществление только высокотемпературной (1200 °С) конверсии тетраоксида кремния в трихлорсилан достигает 60 кВт·ч/кг ($1 \cdot 10^4$ кДж/моль) и более [35]. При испарении мишени излучением CO₂-лазера с последующей конденсацией паров в потоке рабочего газа [24] затраты энергии излучения составили 25 кВт·ч/кг при производительности 130 г/ч.

Кроме того, организация цепного плазмохимического процесса при синтезе нанодисперсного диоксида кремния позволяет обеспечить высокую производительность при достаточно высокой однородности порошка по размерам и составу. Как и большинство плазмохимических методов, разработанный способ синтеза универсален и позволяет получать оксиды различных веществ.

5.4. Синтез нанодисперсного диоксида титана при воздействии импульсного электронного пучка

Приведены результаты исследования основных характеристик и режима синтеза нанодисперсного диоксида титана из газофазной смеси кислорода, водорода и тетраоксида титана. Процесс синтеза инициировался импульсным электронным пучком и имел цепной характер. Измерены геометрические размеры частиц, проведен рентгенофазовый и рентгено-флуоресцентный анализ, выполнена ИК-спектроскопия синтезированных оксидов. Показано, что неравновесный характер процесса синтеза при воздействии импульсного электронного пучка позволяет снизить температурный порог получения кристаллической структуры частиц.

Синтез порошка выполнен с использованием специализированного импульсного электронного ускорителя ТЭУ-500. Реактор — цилиндр из кварцевого стекла с внутренним диаметром 14 см и объемом 6 л. Наноразмерный диоксид титана синтезировали при инъекции импульсного электронного пучка в газофазную смесь тетраоксида титана, кислорода и водорода. Для исследований использовали химически чистый тетраоксид титана, технический кислород и водород. Реактор прогревали до температуры 90 °С и перед напуском смеси газов откачивали до давления ~1 Па. Полная конверсия тетраоксида титана происходила за один импульс электронного пучка. Энергозатраты электронного пучка на конверсию тетраоксида титана составили 2 кДж/моль.

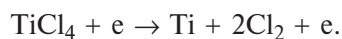


Рис. 5.44. Внешний вид синтезированного диоксида титана.

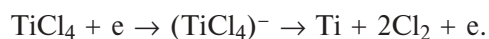
Внешний вид синтезированного диоксида титана показан на рис. 5.44.

5.4.1. Основные химические реакции и баланс энергии процесса синтеза TiO_2

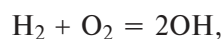
При воздействии импульсного электронного пучка на смесь тетрахлорида титана, кислорода и водорода происходит разложение TiCl_4 электронным ударом в реакции

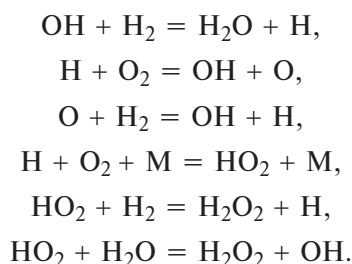


Тетрахлорид титана как галогенид обладает большим сродством к электрону, поэтому его разложение возможно также и при диссоциативном прилипании низкоэнергетичных электронов:

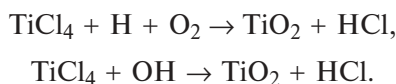


Кроме того, происходит инициирование реакции окисления водорода, основные из которых [33, 34]:





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



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

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

5.4.2. Температурный режим синтеза нанодисперсных оксидов

Использование замкнутого плазмохимического реактора и импульсный характер процесса синтеза позволяют провести расчет изменения температуры в процессе синтеза по изменению давления в реакторе. На рис. 5.45 показана зависимость температуры в реакторе от времени. Расчет выполнен по экспериментальной зависимости изменения давления с использованием уравнения состояния для идеальных газов.

Проведенные измерения показали, что температура газовой смеси в процессе синтеза не превышает 900 К, а продолжительность процесса менее 0.1 с. Процесс деструкции TiCl_4 в смеси с водородом и кислородом при инъекции импульсного электрон-

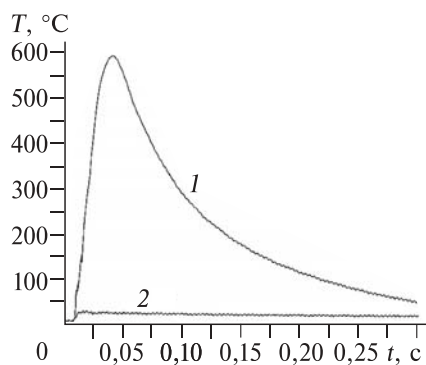


Рис. 5.45. Изменение температуры в плазмохимическом реакторе от времени.

1 — в процессе синтеза нанодисперсных оксидов; 2 — за счет нагрева смеси газов электронным пучком (без воспламенения).

ного пучка носит взрывной характер. Наряду с наличием нижнего предела воспламенения смеси (по давлению) и низкими энергозатратами, это указывает на цепной разветвленный характер процесса синтеза TiO_2 при конверсии $TiCl_4$ в смеси с кислородом и водородом.

5.4.3. Геометрический размер наночастиц TiO_2

Размер частиц порошка TiO_2 определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-100CXII. На рис. 5.46 представлена микрофотография порошка и распределение

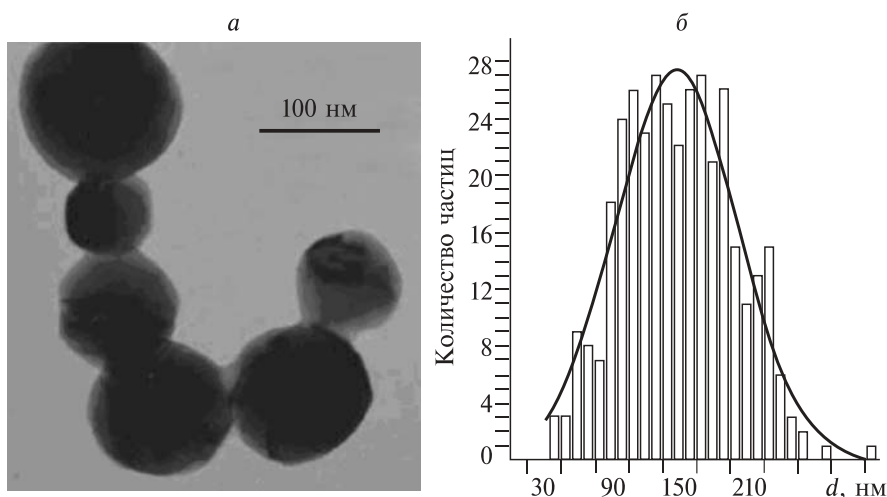


Рис. 5.46. Фотография, полученная на ПЭМ (а), и гистограмма (б) распределения по размеру частиц синтезированного нанодисперсного диоксида титана. Исходная смесь, ммоль: $H_2 + O_2 + TiCl_4$ (50:25:10), среднечисловой размер частиц 148 нм.

частиц по геометрическому 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 синтезированные частицы не имели внутренних полостей.

5.4.4. Рентгенофазовый и химический анализ диоксида титана

Выполненные исследования показали, что при разложении тетрахлорида титана формировался нанодисперсный диоксид титана с кристаллической структурой, причем тип кристаллической решетки (анатаз или рутил) определялся условиями синтеза (состав смеси реагентов, суммарное давление и т.п.). На рис. 5.47 приведены рентгенограммы нанодисперсного порошка TiO_2 , а в табл. 5.4 — данные по соотношению фаз рутил и анатаз для разных образцов TiO_2 . Кроме того, в табл. 5.4 представлены значения степени совпадения рентгенограммы нанодисперсного порошка диоксида титана с соответствующими табличными данными (21–1272 для анатаза и 21–1276 для рутила).

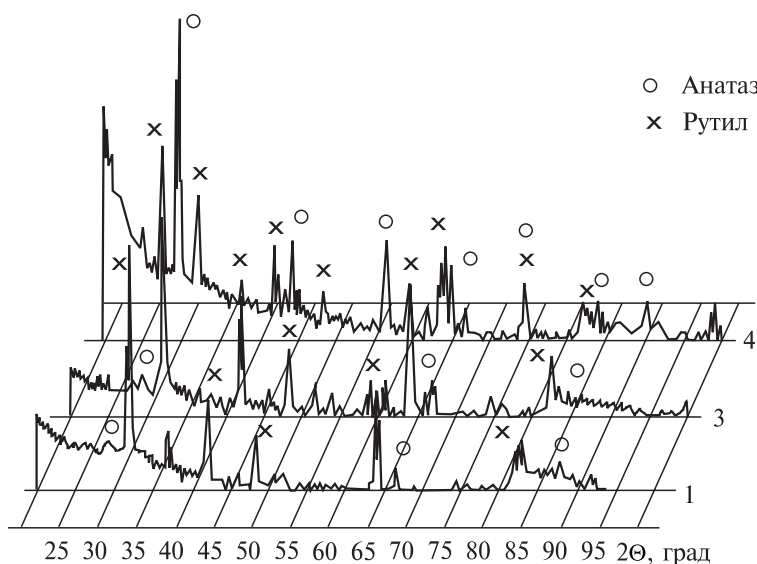


Рис. 5.47. Рентгенограмма нанодисперсного порошка диоксида титана (1, 3 и 4 соответствуют табл. 5.4).

Таблица 5.4

Образец	Концентрация n TiCl_4 , ммоль	Рутил	Анализ	Совпадения
		%		
1	5	93	7	92
2	5	90	10	84–86
3	10	86	14	85
4	15	33	67	80
5	10 (+Ar)	39	61	85

Исходная газофазная смесь имела состав: $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{TiCl}_4$ (50:25: n) (в ммоль). Высокая степень совпадения пиков рентгенограммы с данными эталонных спектров кристаллического диоксида титана и спектрами, приведенными в [40], указывает на низкое содержание аморфной фазы и де-

фектов кристаллической структуры в синтезированных образцах TiO_2 .

Несмотря на то что температура газофазной смеси в процессе синтеза не достигла 900 К, в отличие от других методов получения TiO_2 , в наших условиях формировались кристаллические наночастицы со структурой решетки типа рутил. Это обусловлено неравновесным характером процесса синтеза. Увеличение концентрации TiCl_4 в исходной смеси или добавление инертного газа (аргона) приводило к образованию преимущественно решетки типа анатаз.

Использование рентгенографического метода исследования позволяет получить более детальную информацию о структуре. Эти данные можно извлечь из рассмотрения уширения рентгеновских линий. Величина уширения определяется двумя факторами: во-первых, размером частиц и, во-вторых, искажениями кристаллической решетки. Чтобы получить сведения об искажении структуры, необходимо учесть степень уширения, обусловленную дисперсностью образца. Размер частиц можно определить из уравнения Дебая — Шеррера [39, 41]:

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

где λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — брэгговский угол; B — уширение пика.

Уширение пика вычисляли по формуле Уоррена [39]

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

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

На рис. 5.48 приведены пики дифракционного спектра для синтезированного диоксида титана (основной пик кристаллической структуры типа рутил).

Полуширина пика для образца со средним геометрическим размером 146 нм равна 0.18 град, а для образца со средним размером 40 нм — 0.145 град. Возьмем в качестве контрольного образца первый

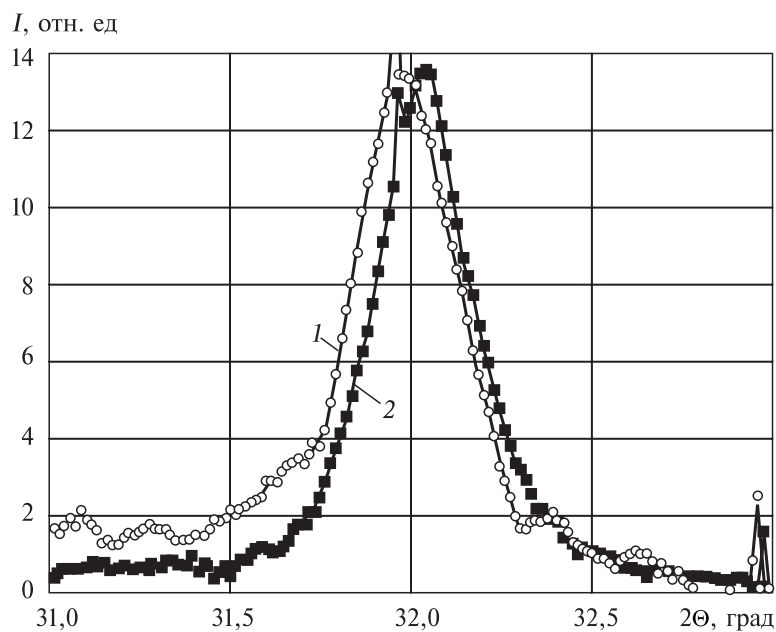


Рис. 5.48. Пики дифракционного спектра синтезированного диоксида титана для образцов со средним геометрическим размером **146 нм** (1) и **40 нм** (2).

образец ($d_{\text{ср}} = 146 \text{ нм}$). Рентгенофазовый анализ выполнялся на установке ДРОН с кобальтовым источником излучения ($\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$). Тогда получим, что размер области когерентного рассеяния равен 10 нм. Область когерентного рассеяния меньше среднего геометрического размера частиц синтезированного диоксида титана. Это может быть связано с тем, что частицы состоят из отдельных кристаллических блоков со средним размером около 10 нм.

Для определения химического состава синтезированного порошка проведен рентгенолюминесцентный анализ на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре «Oxford ED2000». Результаты анализа приведены в табл. 5.5. Данная установка позволяет регистрировать элементы с порядковым номером в Периодической системе элементов более 10, поэтому содержание кислорода не определялось.

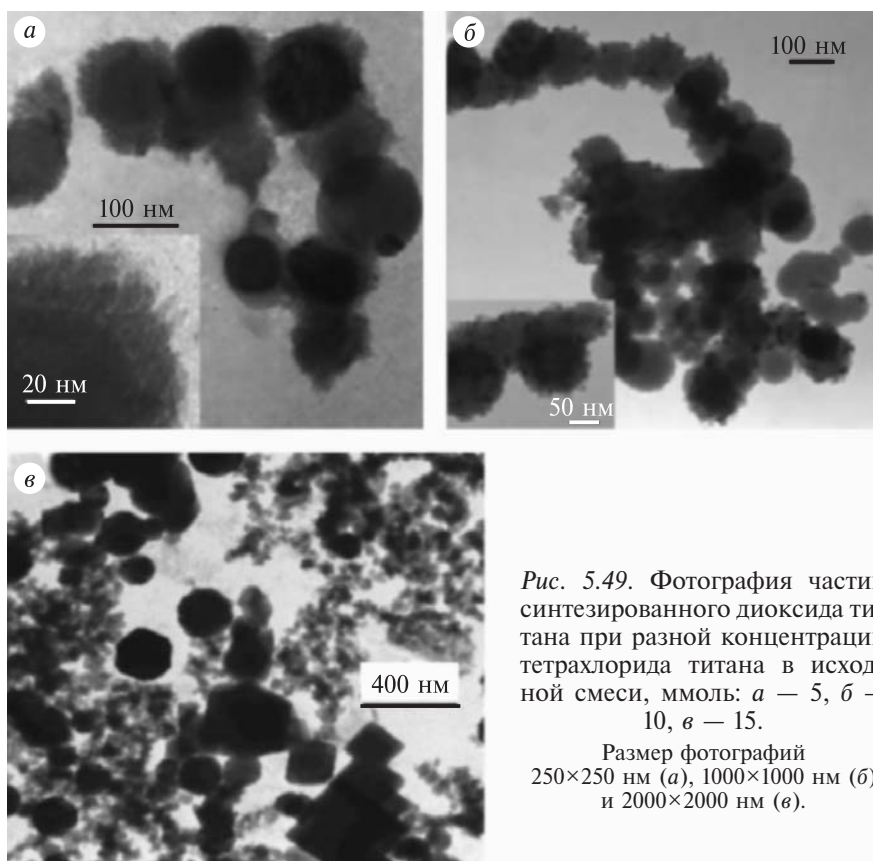
С учетом содержания кислорода в синтезированном порошке диоксида титана расчетная концентрация примесей не превышает 0.6 %.

Таблица 5.5

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

5.4.5. Морфология частиц нанодисперсного диоксида титана

Выполненные исследования показали, что форма и структура наноразмерных частиц синтезированного диоксида титана зависит также от условий синтеза. При низкой концентрации тетрахлорида титана в исходной реакгентной смеси частицы TiO_2 имели шестигранное ядро с характерной столбчатой оболочкой (рис. 5.49, *а*). При увеличении концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси наиболее характерная форма частиц TiO_2 — круглая, их поверхность покрыта мелкими круглыми частицами (см. рис. 5.50, *б*). Дальнейшее увеличение содержания TiCl_4 в исходной смеси ведет к образованию частиц с шестигранной и кубической огранкой и чистой поверхностью (см. рис. 5.50, *в*).



5.4.6. ИК-спектроскопия нанодисперсного TiO_2

Синтезированные нанодисперсные частицы исследовали на ИК-спектрометре “Nicolet 5700” в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} . Исследуемый порошок предварительно смешивали с KBr и прессовали в таблетку. Спектр отражения чистого KBr вычитали из спектра отражения смеси. На рис. 5.50 показан характерный спектр нанодисперсного диоксида титана.

Полоса поглощения в диапазоне 3000–3500 cm^{-1} соответствует поглощению при возбуждении связи O–H ($\nu_1(\text{OH})$ на 3500 cm^{-1} и $\nu(\text{H}_2\text{O})$ на 3300 cm^{-1}). Полоса поглощения 1500–1700 cm^{-1} соответствует связи H–O–H ($\nu_2(\text{H}_2\text{O})$) [38, 39].

На рис. 5.51 представлен спектр нанодисперсного диоксида титана (кривая 1) в области колебательного возбуждения связей Ti–O–Ti. Для сравнения приведены также эталонные спектры поглощения диоксида титана [41].

Для нанодисперсного диоксида титана наблюдается наложение пиков, соответствующих колебаниям связи Ti–O–Ti в группе TiO_4 (650 cm^{-1}) и TiO_6 (500 cm^{-1}).

Результаты рентгенофазового анализа синтезированного диоксида титана (см. разд. 5.3) показали, что в наших условиях синтезируются частицы с кристаллической структурой рутил и анатаз.

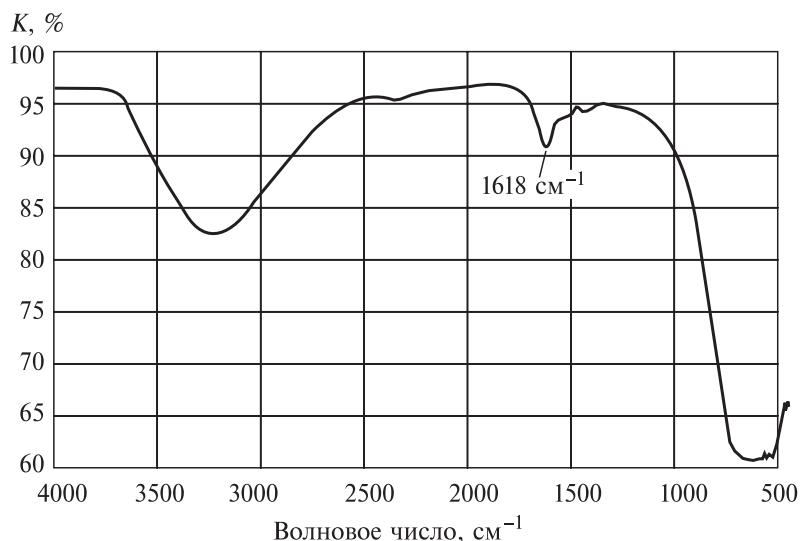


Рис. 5.50. ИК-спектр отражения синтезированного диоксида титана.

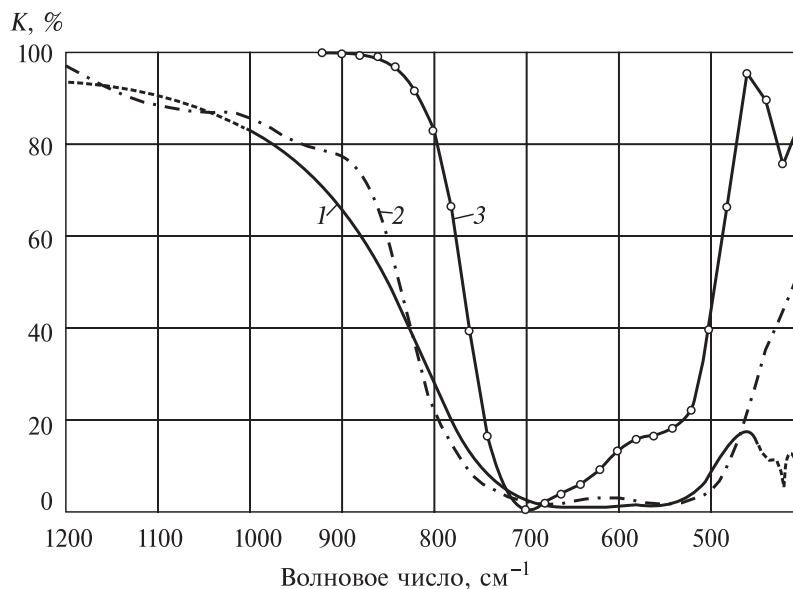


Рис. 5.51. ИК-спектр отражения синтезированного нанодисперсного диоксида титана (1) и эталонные спектры отражения TiO_2 с кристаллической структурой анатаз (2) и рутил (3).

Согласно рис. 5.51, спектр поглощения TiO_2 хорошо описывается комбинацией ИК-спектров поглощения эталонных образцов кристаллического диоксида титана.

Для анализа различий свойств нанодисперсного диоксида титана, синтезированного из TiCl_4 при воздействии электронного пучка, синтезировали диоксид титана методом гидролиза тетрахлорида титана (без воздействия импульсного электронного пучка). Гидролиз происходил при нагреве смеси тетрахлорида титана, кислорода и водорода в реакторе, стенки которого покрыты нанодисперсным диоксидом титана. Реактор нагревали до температуры $100\text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 5.52 приведен ИК-спектр отражения диоксида титана, полученного при гидролизе тетрахлорида титана. Видно, что при синтезе нанодисперсного диоксида титана в реакции гидролиза порошок содержит большое количество воды.

В неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, из газовой смеси кислорода, водорода и TiCl_4 получен кристаллический нанодисперсный TiO_2 . Оксиды титана имеют однородный состав, а частицы — характерную форму с огранкой без внутренних полостей. Изменение состава

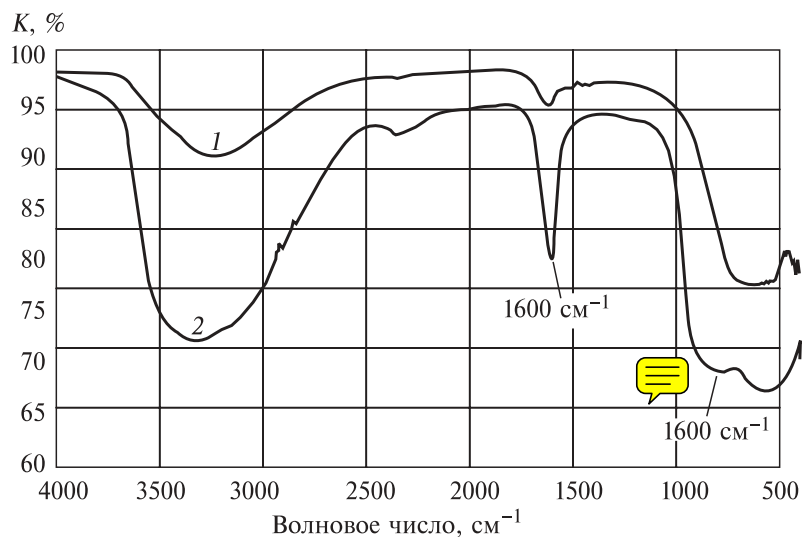


Рис. 5.52. ИК-спектр **поглощения** нанодисперсного диоксида титана, синтезированного при воздействии электронного пучка (1) и в реакции гидролиза (2).

ва исходной смеси позволяет изменять кристаллическую структуру, форму и размер частиц синтезированного TiO_2 . Отличительная особенность разработанного метода — значительное снижение температуры синтеза частиц с кристаллической структурой (рутил и анатаз), что обусловлено неравновесным характером протекающих процессов.

Глава 6. НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ

В настоящей главе представлены результаты исследования свойств композиционного наноразмерного порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Порошки синтезированы в неравновесном плазмохимическом процессе, который инициируется импульсным электронным пучком. Исходная смесь содержит кислород, водород и смесь тетрахлорида титана и тетрахлорида кремния. Приведены результаты исследования влияния режима синтеза на распределение частиц порошка по размеру. Проведены рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализа порошков. Показано, что процесс синтеза носит объемный характер. Выполнен расчет затрат энергии электрофизической установки на синтез нанопорошка.

Наряду с нанодисперсными диоксидом титана и диоксидом кремния большой интерес представляет композиционный материал, содержащий диоксид титана и диоксид кремния. Многие полезные качества TiO_2 , такие как каталитическая активность, высокая отражательная способность и др., могут значительно усилиться при изменении структуры диоксида титана в присутствии аморфного диоксида кремния. Кроме того, использование дешевого носителя для диоксида титана позволяет значительно снизить стоимость синтезируемого материала при сохранении его полезных качеств. Композиционный материал $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ представляет интерес и с точки зрения металлографических исследований изменения структуры кристаллического диоксида титана при встраивании в матрицу аморфного диоксида кремния.

Для синтеза нанодисперсных оксидов перспективно использование неравновесных плазмохимических процессов. Неравновесный характер процесса синтеза значительно снижает энергозатраты на проведение реакции и изменяет ее условия. В неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, синтезированы нанодисперсный диоксид кремния [1, 2] и диоксид титана [3, 4]. Энергозатраты электрофизической установки на конверсию тетрахлорида кремния (SiCl_4) не превышали 0.02 эВ/мол.

6.1. Методы синтеза композиционных нанодисперсных оксидов $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

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

В работе [5] аморфный $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x = 0.08, 0.18$ и 0.41) исследован с помощью рентгенофазового анализа, дифракции нейтронов, инфракрасной спектроскопии, термогравиметрии и других методов анализа. В качестве исходных прекурсоров применяли тетраэтилортосиликат (tetraethyl orthosilicate TEOS) и тетрабутоксититан (titanium tetraisopropoxide) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$. Получено, что при малой концентрации ($x = 0.08$) титан встраивается в решетку диоксида кремния с образованием связи Ti–O–Si. Такая концентрация титана не превышает предел его растворимости в диоксиде кремния. При большой концентрации ($x = 0.41$) фазы диоксида титана и диоксида кремния разделяются уже в исходном геле, общая структура материала формируется аморфной. При прогреве композиционного материала $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x = 0.41$) до температуры выше 800 К диоксид титана образует кристаллическую решетку со структурой анатаз. Авторы отмечают, что присутствие аморфного диоксида кремния затрудняет перестройку кристаллической решетки диоксида титана типа анатаз в решетку типа рутил. При нагревании композиционного материала ($x = 0.41$) до 1100 К не обнаружено формирования решетки типа рутил. Композиционный материал со средним содержанием титана $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x = 0.18$) первоначально содержал связи Ti–O–Ti. При прогреве геля до температуры 800 К все атомы титана образовывали структуру Ti–O–Si. При дальнейшем прогреве (1050 К и выше) наблюдалось разрушение этой структуры с образованием отдельных фаз диоксида кремния и диоксида титана (анатаз).

В работе [6] **приведены** результаты исследования композиционного материала $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x = 0.1, 0.3$ и 0.5), полученного золь-гель синтезом из тетраэтилортосиликата (tetraethyl orthosilicate TEOS) и тетрабутоксититана (titanium tetraisopropoxide) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$. Исходный гель — композит из TiO_2 и SiO_2 с заметным количеством структур Si–O–Ti. С ростом температуры отмечено увеличение количества связей Si–O–Ti, которые при более высоких температурах разрушались. Структура композиционного материала после термической обработки представляла собой матрицу из чистого диоксида кремния с частицами кристаллического диоксида титана со структурой анатаз или рутил в зависимости от температуры обработки.

Одновременно в работе [6] выполнены исследования изменения структуры диоксида титана, синтезированного этим же методом из тетрабутоксититана. Исходно аморфный гель TiO_2 при нагревании до температуры 700 К приобретал кристаллическую структуру с решеткой типа анатаз. При нагревании выше 1100 К происходила перестройка кристаллической решетки в рутильную форму. Композиционный материал из аморфной структуры преобразовывался в кристаллическую (анатаз) при температуре выше 900 К и сохранял анатазную решетку при нагревании до температуры 1300 К.

Исследованию формирования нанодисперсного композиционного материала из смеси геля диоксида титана (анатаз) и геля диоксида кремния при разном соотношении компонент посвящена работа [7]. Смесь гелей высушили на воздухе при температуре 400 К и затем отжигалась при 1100 К в течение 1 ч. Структура чистого TiO_2 при высокотемпературном отжиге частично перестраивалась в решетку типа рутил. Добавление диоксида кремния подавляло перестройку кристаллической решетки диоксида титана при пиролизе. Авторы отмечают, что отжиг в течение 1 ч при температуре 1100 К не формирует твердый раствор Ti-O-Si и исходные оксиды существуют в композиционном материале в виде отдельных фаз. На рис. 6.1 показаны дифрактограммы синтезированных композиционных порошков.

В работе [8] проведены исследования физических характеристик аэрогеля диоксида кремния с добавлением 5 % диоксида титана. Композиционный материал синтезировали из геля нанодисперсного SiO_2 в этаноле с добавлением нанодисперсного TiO_2 (анатаз). Эмульсию

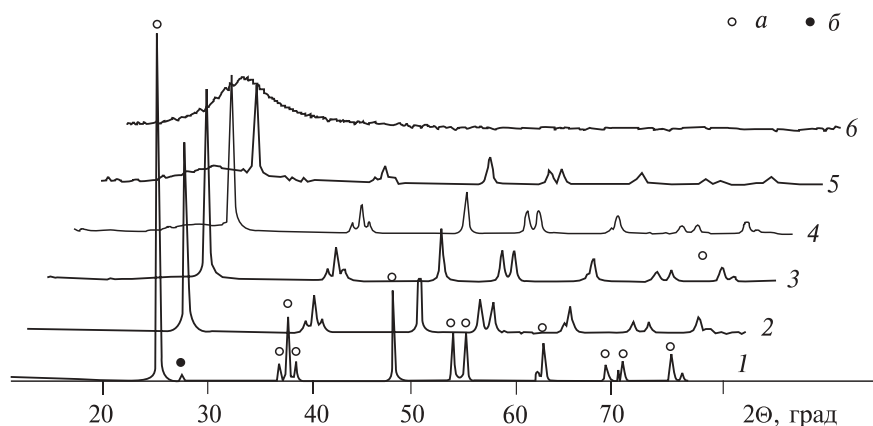


Рис. 6.1. Дифракционный спектр композиционного порошка после отжига при температуре 1100 К в течение 1 ч при разном содержании SiO_2 . 1 — 0; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 50; 5 — 75; 6 — 100 моль%; а — анатаз; б — рутил.

высушивали на воздухе и подвергали температурной обработке. В исходном композиционном материале и после отжига до температуры 1300 К с помощью ИК-спектроскопии не обнаружено формирования связи Ti–O–Si, исходные оксиды не образовывали твердого раствора. ИК-спектры композиционного материала, полученного после отжига при различных температурах, приведены на рис. 6.2.

С помощью ПЭМ-фотографии обнаружено, что частицы TiO₂ вкраплены в структуру 5 нм частиц диоксида кремния (рис. 6.3).

Так же, как и в предыдущих работах, определено, что присутствие диоксида кремния препятствует перестройке исходной структуры диоксида титана из анатазной в рутильную даже при температуре 1300 К.

Результаты исследования композиционного материала (TiO₂)_x(SiO₂)_{1-x}, полученного при термическом разложении металлоорганического прекурсора, содержащего в одной молекуле атомы кремния и титана, описаны в [9]. Для исследований использовали три соединения, отличающихся разным количеством атомов титана в молекуле титаносилоксанов [Si(OBut)₂OTi(acac)₂O]₂,

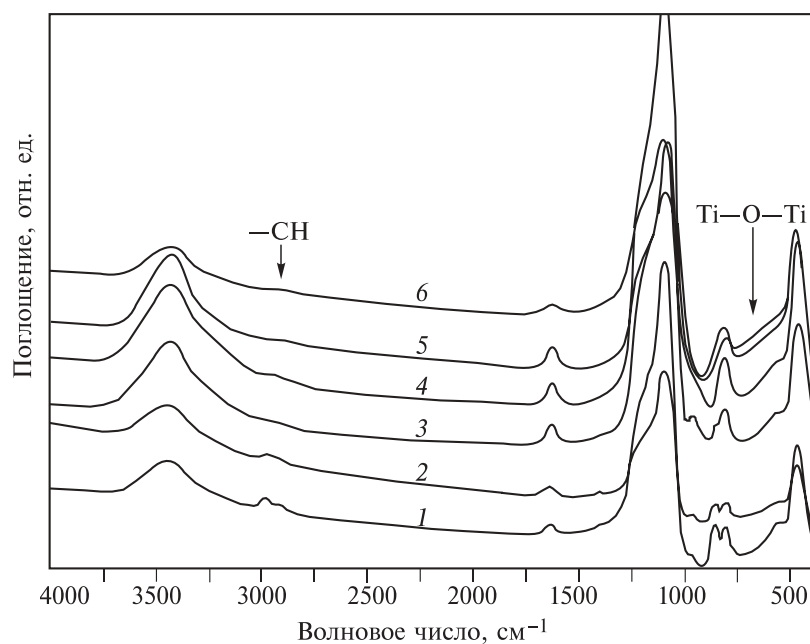


Рис. 6.2. ИК-спектры композиционного материала, полученного после отжига при различных температурах:
1 — 350; 2 — 500; 3 — 650; 4 — 800; 5 — 1100; 6 — 1300 К.

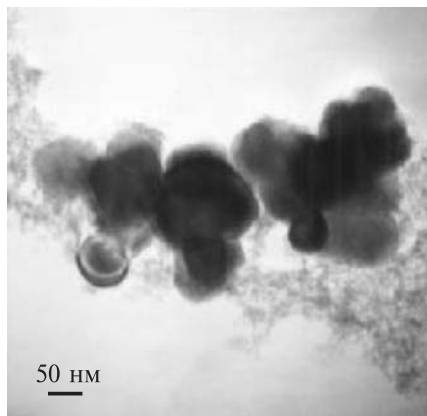


Рис. 6.3. ПЭМ-фотография композиционного нанодисперсного оксида $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

$[(\text{ButO})_3\text{SiO}]_2\text{Ti}(\text{OPri})_2$ и $[(\text{ButO})_3\text{SiO}]_3\text{Ti}(\text{OPri})$. Композиционный материал формировался в виде наноструктурированной пленки с размером зерна от 4 до 200 нм (в зависимости от температуры пиролиза). На рис. 6.4 показана схема разложения исходного прекурсора.

Результаты исследования адсорбционных ИК-спектров показали, что с ростом температуры интенсивность пика, соответствующего связи Si–O–Ti, снижается. В то же время с ростом температуры увеличивается интенсивность адсорбционных пиков, соответствующих Si–O–Si и Ti–O–Ti связям. Это отражает формирование отдельных фаз диоксида титана и диоксида кремния при высокотемпературном пиролизе. Авторы подчеркивают, что адсорбционный пик, соответствующий связи Si–O–H, появляется при разложе-

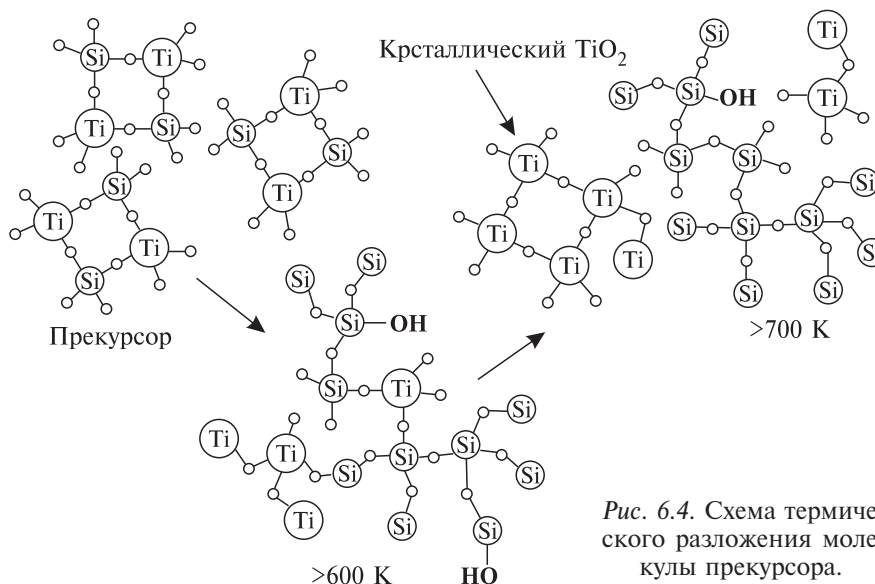


Рис. 6.4. Схема термического разложения молекулы прекурсора.

Рис. 6.5. Дифрактограммы синтезированного композиционного материала после отжига при разной температуре.

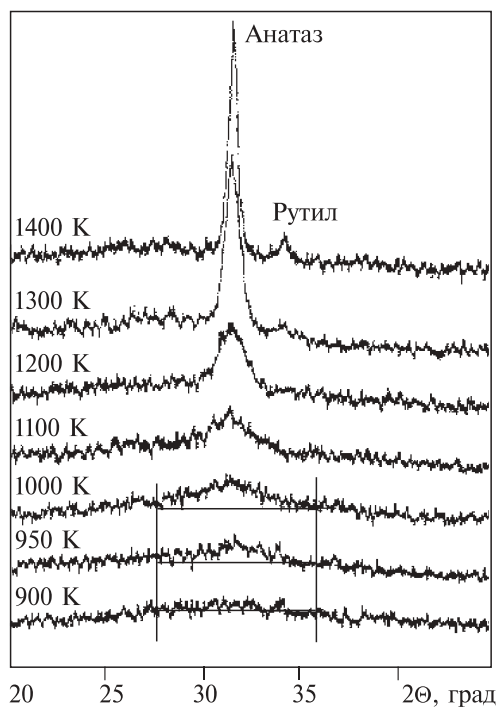
нии прекурсора при температуре 500 К и значительно ослабляется при высокотемпературном пиролизе. При высокой температуре разложения исходного металлорганического соединения диоксид титана образовывал кристаллическую решетку типа анатаз. Важно отметить, что минимальная температура, необходимая для кристаллизации диоксида титана в исследуемом композиционном материале, составляла 900–1100 К для разных прекурсоров. С увеличением содержания атомов титана

в молекуле прекурсора минимальная температура пиролиза, при которой начинается образование кристаллической структуры TiO_2 , снижается. Кристаллическая фаза диоксида титана типа рутил в незначительных количествах формировалась только при температуре пиролиза 1400 К. Рентгенограммы композиционного материала после отжига при разных температурах приведены на рис. 6.5.

Данные о кристаллической структуре синтезированного материала и среднем размере частиц для разных прекурсоров представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Температура, К	CTS		TS2		TS3	
	Кристаллическая форма	Размер, нм	Кристаллическая форма	Размер, нм	Кристаллическая форма	Размер, нм
873	—	—	—	—	—	—
973	Анатаз	3	—	—	—	—
1073	»	3.9	Анатаз	4	—	—
1173	»	7.2	»	5.4	Анатаз	3.9
1273	Анатаз + Рутил	12	»	7.8	»	6
1373	То же	21	Анатаз + Рутил	15.5	»	10.9



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

С целью определения возможности одновременного синтеза нанодисперсных оксидов разных материалов А.И. Пушкаревым и Г.Е. Ремневым выполнены эксперименты по возбуждению импульсным электронным пучком газофазной смеси кислорода, водорода, тетрахлорида титана и тетрахлорсилана. Для получения композиционных оксидов использовали технический тетрахлорсилан. Условия синтеза были аналогичны условиям в экспериментах по получению наноразмерного диоксида кремния и диоксида титана. Реактор прогревали до температуры 350 К и перед напуском смеси газов откачивали до давления ~ 1 Па. Полная конверсия

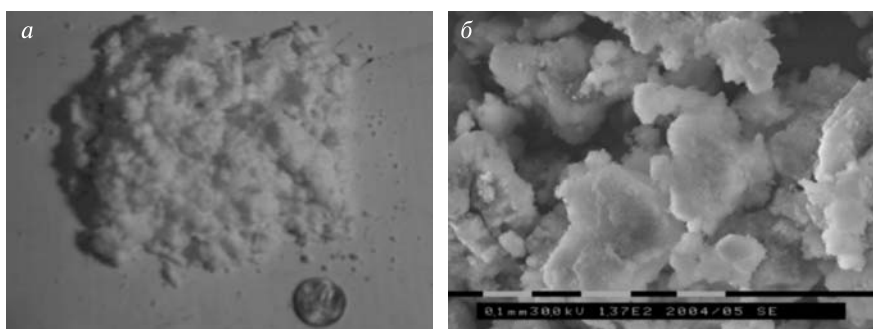


Рис. 6.6. Внешний вид синтезированного порошка. *a* — его фотография со сканирующего электронного микроскопа; *б* — цифровое фото.

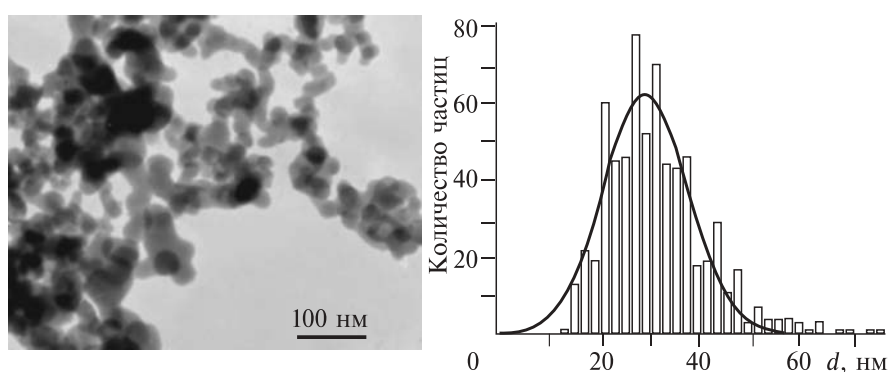


Рис. 6.7. Фотография и гистограмма распределения размеров порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Среднечисловой размер 29 нм.

тетрахлорида титана происходила за один импульс электронного пучка. После инъекции электронного пучка в смесь, ммоль: $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{SiCl}_4 + \text{TiCl}_4$ (50 : 25 : 17 : 10) в реакционной камере образовывался нанодисперсный порошок (рис. 6.6, а). На рис. 6.6, б — фотография порошка, полученная на сканирующем электронном микроскопе.

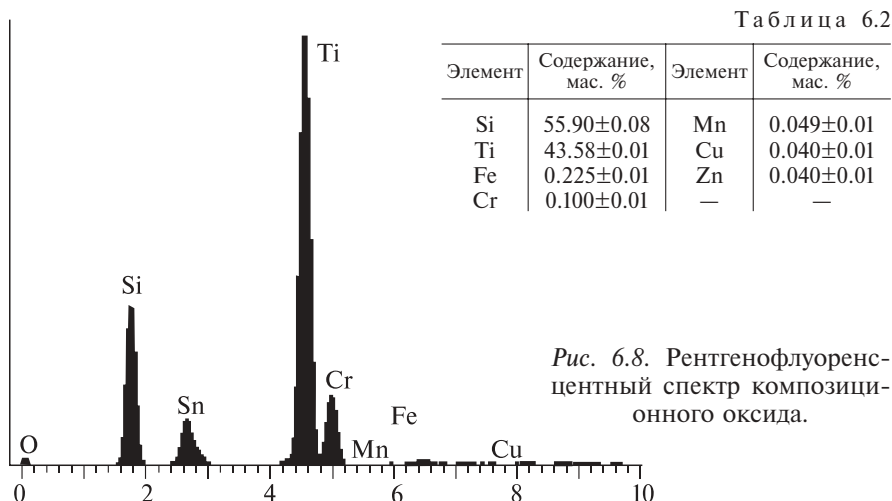
На рис. 6.7 приведены ПЭМ-фотография порошка и гистограмма распределения частиц по размеру. Следует отметить снижение среднего размера частиц композиционного порошка по сравнению с чистым наноразмерным диоксидом титана. Это может быть связано с изменением условий коагуляции образующихся частиц при введении нового материала.

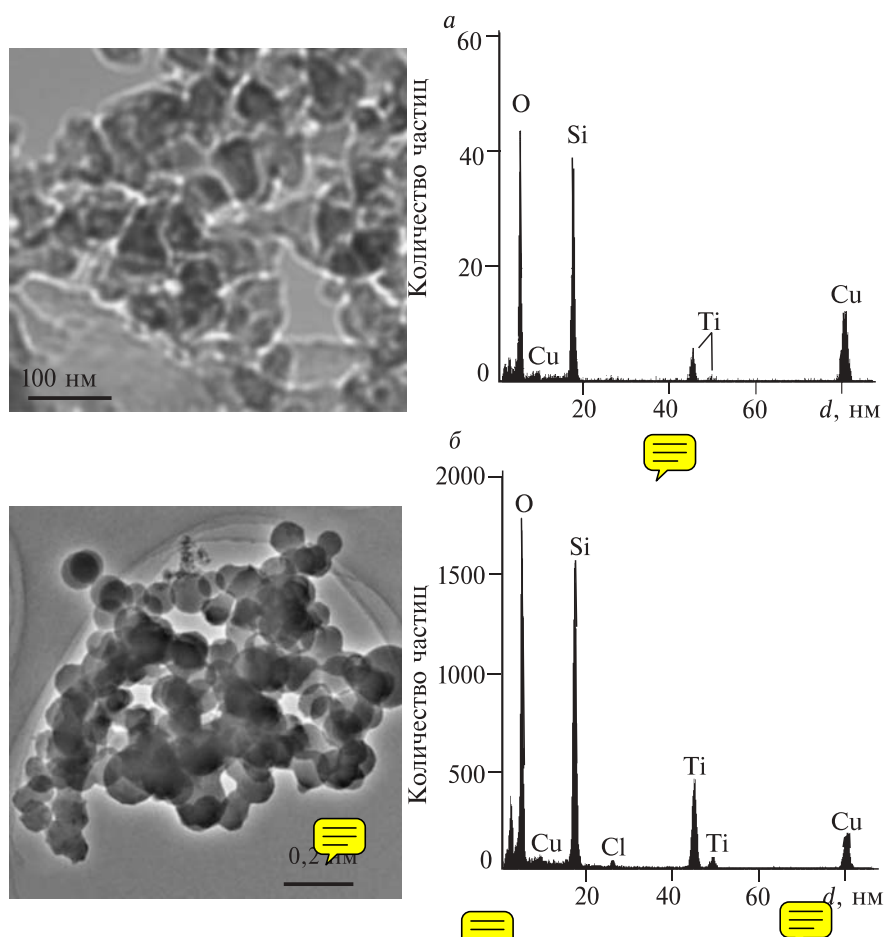
6.2.1. Химический состав синтезированного композиционного оксида

Химический состав синтезированного композиционного порошка был определен на рентгенофлуоресцентном спектрометре «Oxford ED2000». На рис. 6.8 показан рентгено-флуоресцентный спектр нанодисперсного $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

Химический состав композиционного порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ приведен в табл. 6.2.

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





Разработанный метод плазмохимического синтеза обеспечивает сохранение химического состава для синтезированных наноразмерных частиц разного размера. На рис. 6.9 представлены фотографии порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ и EDX-спектры больших (более 100 нм), малых (20–40 нм) частиц и суммарный спектр.

Площади соответствующих пиков приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

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

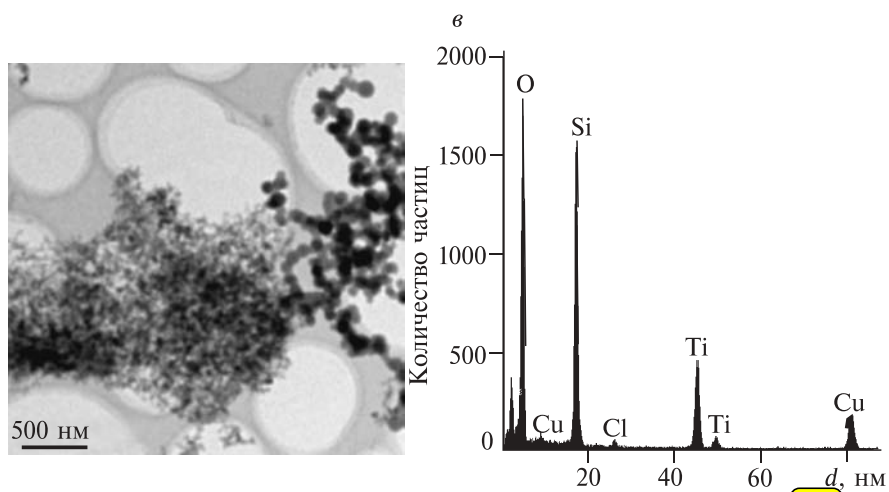


Рис. 6.9. Фотографии порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ и EDX-спектры: а — малые частицы; б — большие частицы; в — большие и малые частицы вместе.

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

Рентгенофазовый анализ синтезированного композиционного наноразмерного порошка показал, что как и чистый диоксид титана композиционный нанопорошок $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ имеет кристаллическую структуру. Она хорошо описывается композицией двух типов решеток, характерных для чистого диоксида титана (рутил и анатаз). На рис. 6.10 представлены рентгенограммы двух образцов синтезированного композиционного оксида ($\text{rad. Co}, \lambda = 1.7901 \text{ \AA}$), а в табл. 6.4 — данные по соотношению фаз рутил и анатаз для разных образцов.

На рис. 6.11 для сравнения приведены рентгенограммы диоксида кремния, диоксида титана и композиционного диоксида $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

Все порошки получены при воздействии импульсного электронного пучка на смесь соответствующего галогенида со стехиометрической смесью кислорода и водорода. Для композиционного порошка

Таблица 6.4

Образец	Режим синтеза	Рутил	Анатаз
		%	
№ 3	200 тор $(2\text{H}_2 + \text{O}_2) + 2 \text{ мл SiCl}_4 + 1 \text{ мл TiCl}_4$	85 %	15 %
№ 5	200 тор $(2\text{H}_2 + \text{O}_2) + 2 \text{ мл SiCl}_4 + 2 \text{ мл TiCl}_4$	47 %	53 %

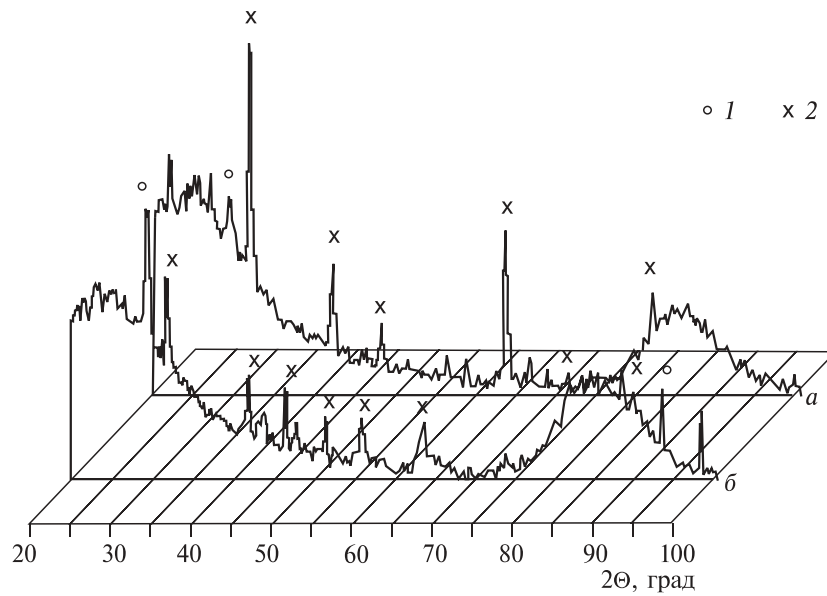


Рис. 6.10. Рентгенофазовый анализ.
 a — 1 мл TiCl_4 + 2 мл SiCl_4 ; 2 — 2 мл TiCl_4 + 2 мл SiCl_4 . 1 — анатаз; 2 — рутил.

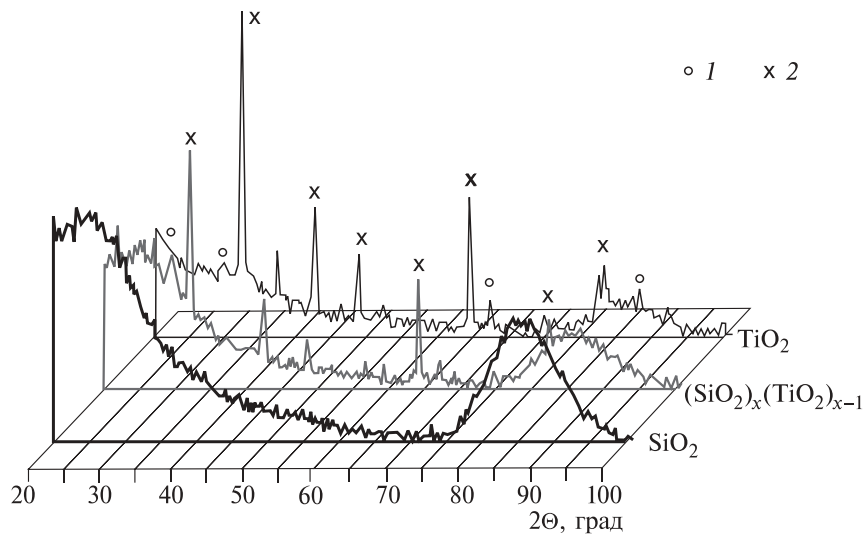


Рис. 6.11. Рентгенограммы образцов из TiO_2 , SiO_2 и $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.



характерно наличие максимумов в области малых углов ($2\Theta = 20-45^\circ$) и в области от 75 до 90 град, которые обусловлены наличием аморфной фазы диоксида кремния.

Синтезированные композиционные нанодисперсные оксиды могут составлять смесь частиц чистого диоксида кремния и диоксида титана. Для определения структуры частиц и распределения компонент композиционных частиц проведен анализ синтезированного порошка на электронном микроскопе высокого разрешения. Кроме ПЭМ-изображений анализировались темнопольные изображения частиц. В этом случае микроскоп настраивался на рефлекс микродифрактограммы исследуемой частицы. Области когерентного рассеяния частицы соответствовало более яркое изображение. Все исследованные частицы композиционного оксида давали рефлексы на микродифрактограмме. Малые частицы в темнопольном изображении светились полностью (рис. 6.1, а). Более крупные частицы имели в своей структуре отдельные области когерентного рассеяния (см. рис. 6.12, б).

Выполненные исследования синтезированного композиционного оксида с помощью электронного микроскопа высокого разрешения показали, что в наших условиях образуются не отдельные частицы чистого SiO_2 и TiO_2 , а их смесь в одной частице.

Синтезированные нанодисперсные частицы исследовали на ИК-спектрометре “Nicolet 5700” в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} . Исследуемый порошок предварительно смешивался с KBr и прессовался в таблетку. Спектр отражения чистого KBr вычитался из спектра отражения смеси.

На рис. 6.13 приведен характерный спектр поглощения нанодисперсного композиционного порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

На рис. 6.14 для сравнения показаны ИК-спектры поглощения композиционного порошка и чистых оксидов кремния и титана.

Пики поглощения с волновым числом 1190, 1080 и 790 см^{-1} соответствуют тетраэдрической структуре диоксида кремния ($\nu_{\text{as}}(\text{SiO}_4)$ LO, $\nu_{\text{as}}(\text{SiO}_4)$ TO и $\nu_{\text{s}}(\text{SiO}_4)$ соответственно) [5].

Поглощение на 960 см^{-1} в работе [10] приписывают наличию связи Ti–O–Si. Но поглощение в этой области спектра наблюдается не только для композиционного оксида $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, но и для чистого диоксида кремния (см. рис. 6.14). Поэтому наиболее вероятно, что поглощение ИК-излучения на 960 см^{-1} соответствует колебательному возбуждению связи Si–O–H, пик поглощения которой также соответствует этому волновому числу.

Разработанный метод синтеза нанодисперсного диоксида титана и композиционного нанодисперсного порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ обладает

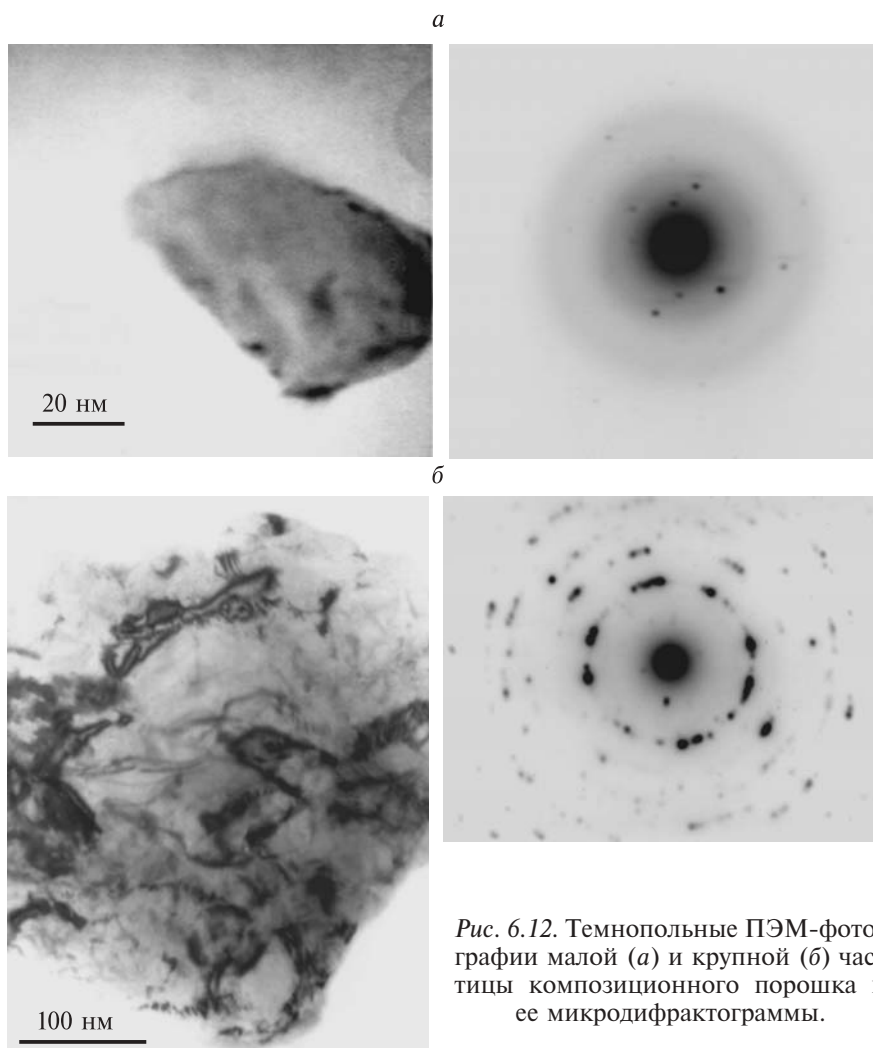


Рис. 6.12. Темнопольные ПЭМ-фотографии малой (а) и крупной (б) частицы композиционного порошка и ее микродифрактограммы.

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.

Наноразмерный композиционный порошок $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ легко компактируется. На рис. 6.15 приведены фотографии таблеток компактированного порошка с разным соотношением кремния и титана.

Использование в исходной газофазной смеси хлоридов $\text{TiCl}_4 + \text{SiCl}_4$ позволяет синтезировать нанодисперсные композиционные

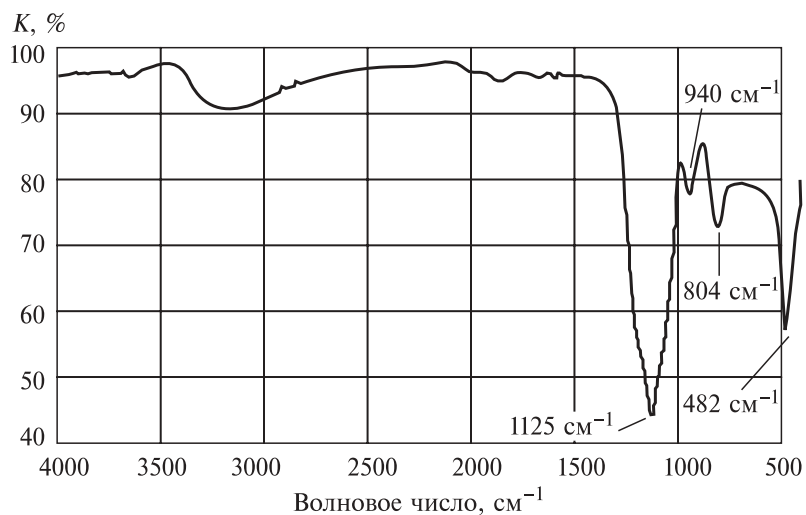


Рис. 6.13. ИК-спектр поглощения композиционного оксида $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

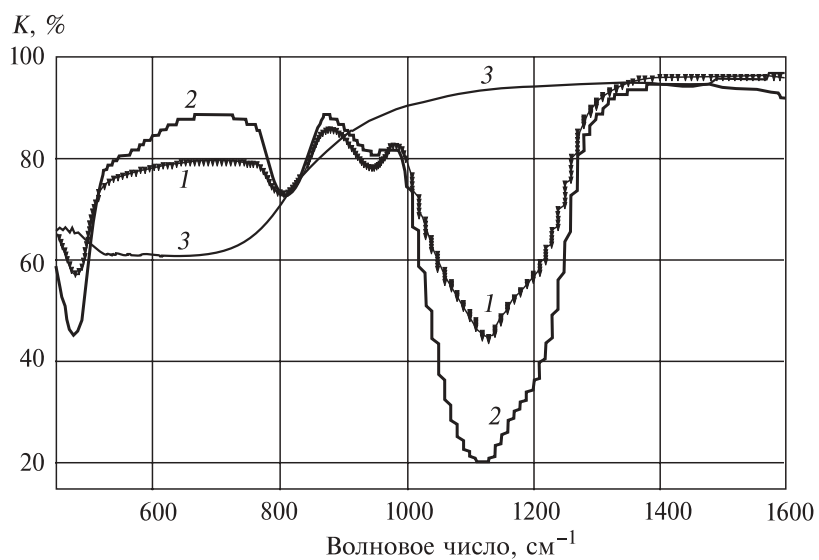


Рис. 6.14. ИК-спектры поглощения образцов из $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ (1), SiO_2 (2) и TiO_2 (3).

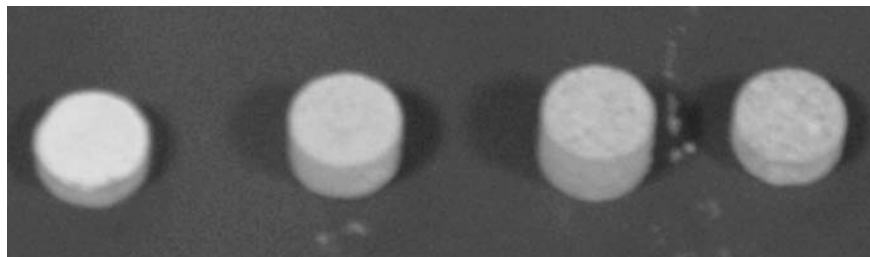


Рис. 6.15. Компактированный композиционный порошок $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ с разным содержанием кремния и титана.

оксиды. Нанодисперсные оксиды имеют однородный состав, частицы — сферическую форму с огранкой, без внутренних полостей. Изменение состава исходной реагентной смеси дает возможность изменять кристаллическую структуру, форму и размер частиц синтезированного диоксида титана.

6.3. Синтез композиционных оксидов Si-C-O_x

В данном разделе представлены результаты исследования наноразмерного композиционного материала SiO_2+C , полученного методом плазмохимического синтеза из газофазной смеси кислорода, водорода и $\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4$ при общем давлении 400–700 тор. Процесс синтеза инициировался импульсным электронным пучком и носил цепной характер. Выполнены исследования синтезированных порошков на просвечивающем электронном микроскопе, получены результаты рентгенофазового анализа и ИК-спектрометрии. Показано, что наноразмерный диоксид кремния и смесь $\text{SiO}_2 + \text{C}$ рентгеноаморфны. Измерены энергозатраты процесса синтеза.

Одним из крупнотоннажных производств, которое интенсивно развивается в настоящее время, является производство технического углерода. Основной потребитель углерода — шинная промышленность — нуждается в техническом углероде высокого качества, который позволит повысить безопасность эксплуатации автомобиля. Кроме того, улучшение качества технического углерода обеспечивает снижение расхода топлива и увеличение долговечности шин. Композиционные нанодисперсные материалы, содержащие углерод и диоксид кремния, в последние годы начинают использоваться в шинной промышленности, позволяя улучшить ряд эксплуатационных характеристик автомобильных шин [11]. Интенсивно исследуются альтернативные способы производства технического углерода,

в том числе и плазмохимические методы. Экспериментальные исследования, проведенные А.И. Пушкаревым и Г.Е. Ремневым, показали, что в неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, эффективно синтезируются композиционные наноразмерные оксиды Si-C-O_x .

Экспериментальная установка и методика исследований. Работы выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500. Параметры электронного пучка: энергия электронов 450–500 кэВ, длительность импульса на полувысоте 60 нс, энергия в импульсе 100 Дж, диаметр пучка 5 см. Реактор — цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 14 см и объемом 3 л. Давление в реакторе контролировали малоинерционным дифференциальным датчиком давления.

На рис. 6.16 показан синтезированный композиционный порошок Si-C-O_x .

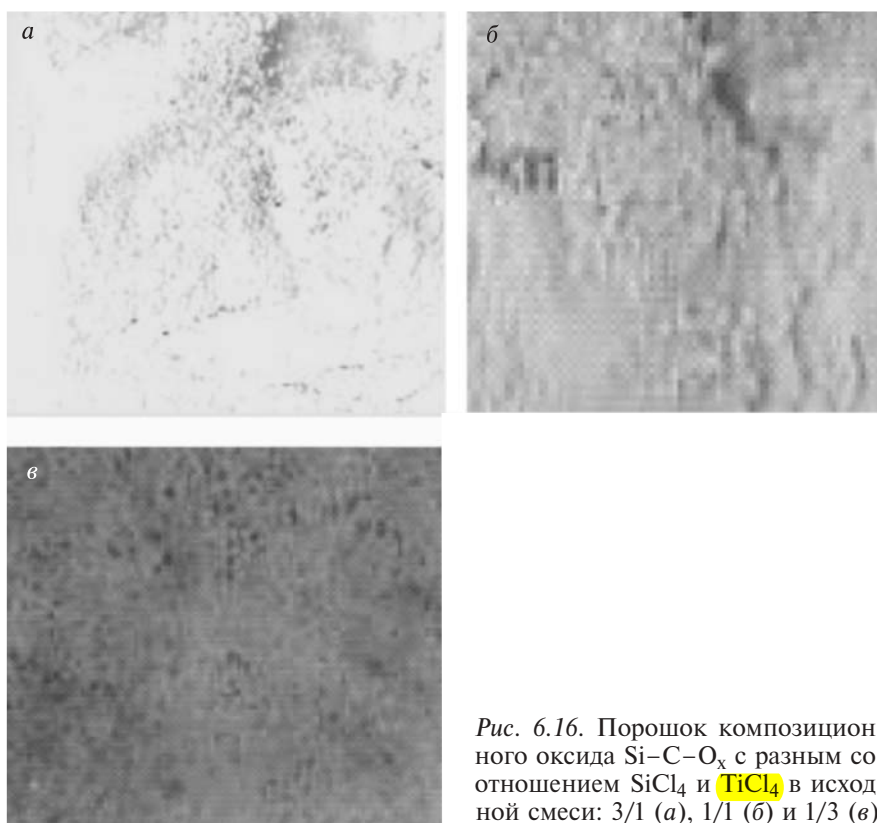


Рис. 6.16. Порошок композиционного оксида Si-C-O_x с разным соотношением SiCl_4 и TiCl_4 в исходной смеси: 3/1 (а), 1/1 (б) и 1/3 (в).

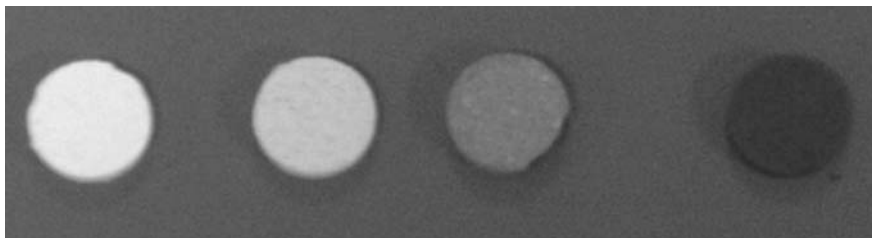


Рис. 6.17. Компактированный композиционный порошок Si-C-O_x с разным содержанием кремния и углерода.

Наноразмерный композиционный порошок Si-C-O_x легко компактируется. На рис. 6.17 приведены фотографии таблеток компактированного порошка с разным соотношением кремния и углерода.

18 ПЭМ-фотография синтезированного порошка и гистограмма распределения частиц по геометрическому размеру представлены на рис. 6.18. Размер частиц полученного композиционного порошка Si-C-O_x также меньше, чем чистого нанодисперсного диоксида кремния (средний геометрический размер 46.5 нм). Рентгенофазовый анализ синтезированного порошка показал, что он рентгеноаморфный.

ИК-спектр поглощения композиционного оксида Si-C-O_x. Синтезированные нанодисперсные частицы исследовали на ИК-спектрометре “Nicolet 5700” в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹. Исследуемый порошок предварительно смешивали с KBr и прессовали в таблетку.

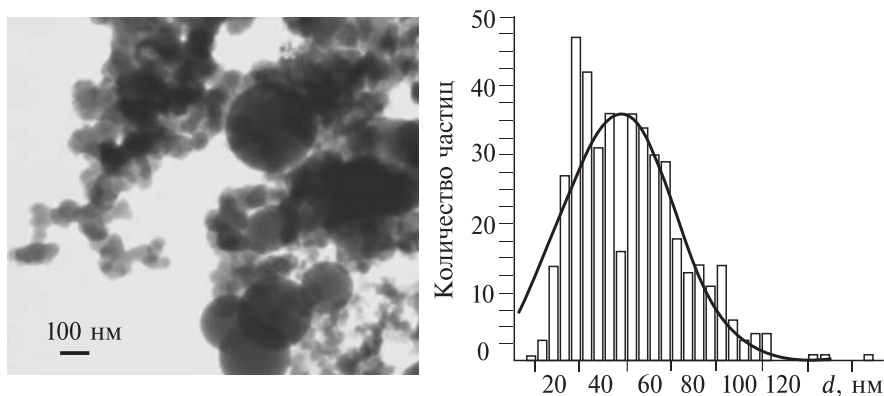


Рис. 6.18. Фотография и гистограмма распределения размеров порошка Si-C-O_x.

Исходная смесь 70 тор O₂ + 130 тор H₂ + 2 мл SiCl₄ + 2 мл CCl₄.

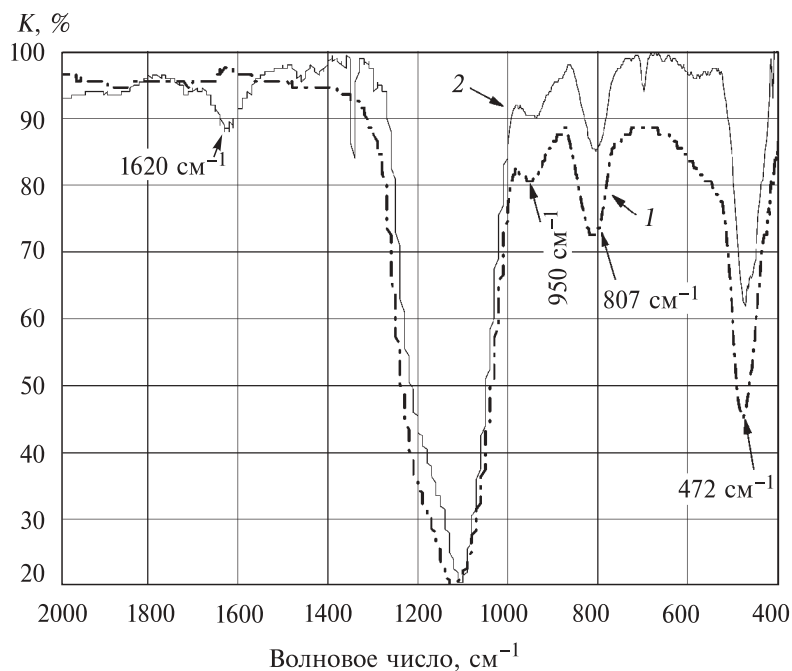


Рис. 6.19. ИК-спектр чистого диоксида кремния (1) и композиционного оксида Si-C-O_x (2).

Спектр отражения чистого KBr вычитали из спектра отражения смеси. На рис. 6.19 показан характерный спектр поглощения нанодисперсного композиционного порошка Si-C-O_x.

ИК-спектр Si-C-O_x до и после отжига. Для устранения воды, адсорбированной порошком, выполняли отжиг при температуре 275 °С на дериватографе с помощью изменения массы (рис. 6.20).

Полоса поглощения в диапазоне 3000–3500 см⁻¹ соответствует возбуждению связи O-H ($\nu_1(\text{OH})$ на 3500 см⁻¹ и $\nu(\text{H}_2\text{O})$ на 3300 см⁻¹). Полоса поглощения с волновым числом 1650 см⁻¹ — связи H-O-H ($\nu_2(\text{H}_2\text{O})$) [38]. Новый пик в спектре поглощения с волновым числом 1620 см⁻¹ не устраняется при отжиге, поэтому он показывает на формирование новых связей в синтезированном порошке. Пики поглощения с волновым числом 1190, 1080 и 790 см⁻¹ соответствуют тетраэдрической структуре диоксида кремния ($\nu_{\text{as}}(\text{SiO}_4)$ LO, $\nu_{\text{as}}(\text{SiO}_4)$ TO и $\nu_{\text{s}}(\text{SiO}_4)$ соответственно) [39].

Выполненные экспериментальные исследования показали, что в неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом им-

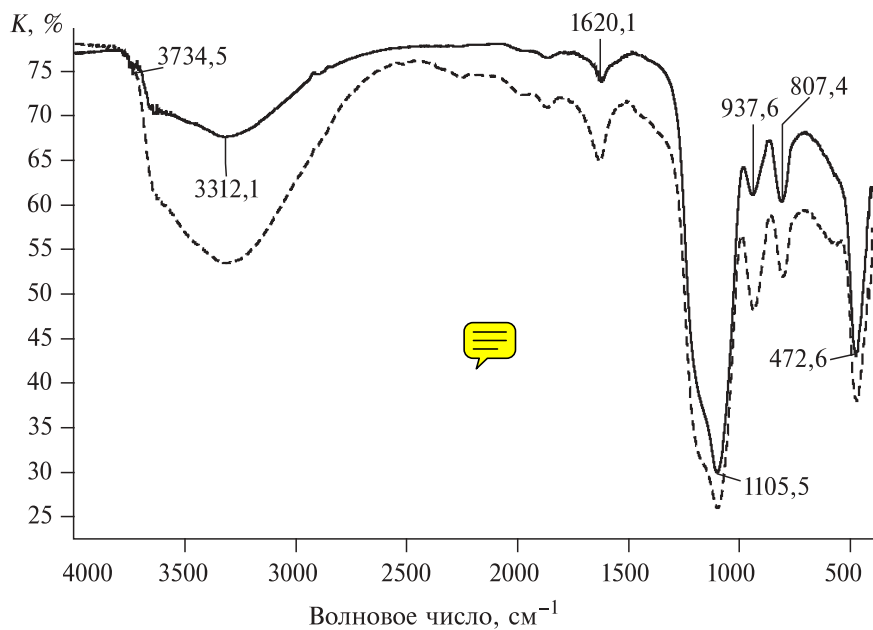


Рис. 6.20. ИК-спектр оксида Si-C-O_x до (1) и после (2) отжига.

пульсным электронным пучком, из газофазной смеси кислорода, водорода и смеси SiCl₄ + CCl₄ синтезируется нанодисперсные оксиды. Состав продуктов синтеза определяется составом исходной реакгентной смеси. Композиционные нанодисперсные оксиды имеют однородный состав, частицы имеют круглую форму без внутренних полостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный обзор экспериментальных работ по газофазным плазмохимическим процессам показал, что условия, реализуемые при воздействии импульсного электронного пучка на газ, благоприятны для организации цепных химических процессов. В отличие от других способов плазмообразования, высокоточный импульсный электронный пучок позволяет значительно снизить энергозатраты на проведение химического процесса, что особенно важно в условиях ограниченного энергопотребления. В неравновесных условиях, создаваемых импульсным электронным пучком, не проявляется ингибирующее действие большой концентрации кислорода на частичное окисление метана. При воздействии импульсного электронного пучка 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.

Следует отметить другие перспективные направления практического применения высокоточных импульсных электронных пучков. Исследования разложения жидкофазных углеводородов при нагревании показали, что процесс реализуется как цепной (термический крекинг). При низких температурах, когда в отсутствие излучения термическое инициирование реакции не происходит, при радиационном облучении возникают активные центры — свободные радикалы, которые могут начать цепную реакцию крекинга углеводородов. Взаимодействие радикалов, содержащих малое число атомов углерода, с исходным углеводородом — ярко выраженный цепной процесс, инициирование его происходит радикалами, образованными за счет излучения. Такая цепная реакция радиационно-термического крекинга проходит при температуре на 150–200 град ниже температуры обычного термического процесса с той же удельной скоростью, так

как излучение облегчило наиболее энергоемкую стадию — термическое инициирование реакции.

Кроме того, при достаточной длине цепи электрофизическая установка — (источник плазмы) обеспечивает незначительную часть полных затрат энергии на химический процесс. Основным источником энергии в этом случае — тепловая энергия исходного вещества или энергия экзотермических элементарных химических реакций цепного процесса (например, реакции окисления или полимеризации). Это позволяет значительно снизить энергозатраты на проведение химического процесса. Химический процесс, протекающий при низкой температуре, позволяет синтезировать соединения, неустойчивые при более высоких температурах или селективность синтеза которых при высоких температурах низка. Перечисленные особенности протекания цепных химических процессов в плазме импульсного электронного пучка показывают перспективность их применения в нефтехимическом производстве.

Но при взаимодействии ионизирующего излучения с веществом в жидкой фазе основная часть вторичных электронов, образующихся в результате ионизации среды, имеет благодаря своей сравнительно низкой энергии довольно малый пробег и поэтому производит ионизацию и возбуждение в локальной области, в непосредственной близости от места своего образования. Этот наблюдаемый при радиолизе жидких сред эффект получил название «эффект клетки» Франка — Рабиновича. Влияние эффекта клетки сводится к поддержанию в течение некоторого времени высокой концентрации радикалов и долгоживущих возбужденных продуктов, образованных в шпорах, уже после завершения актов первичного возбуждения. Влияние эффекта особенно заметно на общем выходе продуктов радиолиза, которых в жидкой фазе образуется меньше, чем в газовой фазе. Это приводит к тому, что при температуре ниже 600 К радиационно-химический выход не превышает единиц молекул на 100 эВ.

Импульсный радиолиз жидкофазных углеводородов при низкой температуре в условиях воздействия электронного пучка с высокой плотностью тока (более 200 А/см²), когда уже на поверхности облучаемой жидкости треки перекрываются, представляет большой интерес. При этом формируются условия, благоприятные для многократных столкновений частиц с избыточным запасом энергии на внутренних степенях свободы. Эти условия аналогичны неравновесному возбуждению газофазной среды и способствуют протеканию цепных реакций. Обязательным для создания таких условий радиолиза является также высокая мощность поглощенной дозы излуче-

ния. Треки формируются в течение всей длительности импульса и за время радиационного воздействия релаксация возбужденных молекул, рекомбинация радикалов должны быть незначительны. Время жизни активных радикалов, образующихся в треке при радиоллизе, не превышает 10^{-7} – 10^{-8} с. Поэтому длительность радиационного воздействия не должна превышать 100 нс. Радиолиз жидких углеводородов в данных условиях не изучен и представляет научный и практический интерес для исследования механизма радиационного крекинга жидкофазных углеводородов при низкой температуре.

Другим перспективным направлением применения сильноточных импульсных электронных пучков является инициирование процесса сажеобразования в неравновесных условиях. Известно, что конверсия углеводородных топлив при горении проходит стадию формирования полициклических ароматических углеводородов. Они являются центрами образования сажевых частиц (зародышами). Для сажеобразования требуются радикалы-предшественники, поэтому процесс в равновесных условиях не идет при низких температурах. Кроме того, предшественники сажи пиролизуются и окисляются при повышенной температуре, так что процесс сажеобразования в равновесных условиях (1000–2000 К) завершается синтезом пироуглерода. Образование радикалов при воздействии импульсного электронного пучка на смесь углеводородных газов с кислородом может инициировать процесс формирования полициклических ароматических углеводородов при температуре ниже равновесного сажеобразования. В таких условиях процесс сажеобразования можно остановить на стадии синтеза ароматических углеводородов, если длительность внешнего воздействия не будет превышать продолжительность данной стадии. Это может позволить разработать новую технологию синтеза синтетического жидкого топлива или сложных углеводородов изомерного строения из природного газа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

К главе 1

1. **Елецкий А.В.** Процессы в химических лазерах // Успехи физ. наук. — 1981. — Т. 134, № 2. — С. 237.
2. **Энергия** разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.
3. **Таблицы** физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976. — 1006 с.
4. **Месяц Г.А., Осипов В.В., Тарасенко В.Ф.** Импульсные газовые лазеры. — М.: Наука, 1991.
5. **Александров М.Л., Куснер Ю.С.** Газодинамические молекулярные, ионные и кластированные пучки. — Л.: Наука, 1989. — 271 с.
6. **Гартвич Г.Г., Дудников В.Г., Зарвин А.Е. и др.** Пространственно-временные характеристики сверхзвукового потока, формируемого с помощью импульсного электромагнитного клапана // Приборы и техника эксперимента. — 1977. — № 2. — С. 134–136.
7. **Зарвин А.Е., Коробейщиков Н.Г., Мардибаев В.Ж. и др.** Универсальный малогабаритный вакуумный комплекс для газокINETических исследований // Приборы и техника эксперимента. — 2000. — № 5. — С. 64–70.
8. **Зарвин А.Е., Коробейщиков Н.Г., Мардибаев В.Ж., Шарафутдинов Р.Г.** Влияние конденсации на параметры импульсных сверхзвуковых потоков // Письма в ЖТФ. — 2000. — Т. 26, вып. 22. — С. 21–25.
9. **Хмель С.Я., Федоров С.Ю., Шарафутдинов Р.Г.** Конденсация смесей моносилан - аргон и моносилан — гелий в свободной струе // Журн. техн. физики. — 2001. — Т. 71, вып. 6. — С. 116–121.
10. **Хмель С.Я., Шарафутдинов Р.Г.** Электронно-индуцированная флюоресценция кластеров двуокиси углерода. I. Свободная струя конденсирующегося газа // Журн. техн. физики. — 1997. — Т. 67, № 3. — С. 43–51.
11. **Востриков А.А., Гилева В.П., Дубов Д.Ю.** Электрон — индуцированная флюоресценция кластеров // Журн. техн. физики. — 1992. — Т. 62, вып. 1. — С. 60–69.
12. **Зарвин А.Е., Коробейщиков Н.Г., Мадирбаев В.Ж., Шарафутдинов Р.Г.** Влияние конденсации на параметры сверхзвуковых потоков // Письма в ЖТФ. — 2000. — Т. 26, вып. 22. — С. 21–25.
13. **Мадирбаев В.Ж., Зарвин А.Е., Коробейщиков Н.Г., Шарафутдинов Р.Г.** Аномальное возбуждение аргона в импульсных сверхзвуковых потоках смесей $Ar + CH_4$, $Ar + SiH_4$ и $Ar + CH_4 + SiH_4$, активируемых электронным пучком // Письма в ЖТФ. — 2001. — Т. 27, вып. 19. — С. 39–43.

14. **Шарафутдинов Р.Г., Бакланов М.Р., Аюпов Б.М. и др.** Особенности процессов осаждения и свойства слоев кремния, полученных струйным плазмохимическим методом с электронно-лучевой активацией газов // Журн. техн. физики. — 1995. — Т. 65, вып. 1. — С. 181–185.
15. **Шарафутдинов Р.Г., Бирюков С.А., Ефимов В.М.** Осаждение слоев SiO₂ из газовых струй при активации реагентов электронным пучком // Журн. техн. физики. — 1996. — Т. 66, вып. 6. — С. 170–182.
16. **Шарафутдинов Р.Г., Зарвин А.Е., Мадирбаев В.Ж. и др.** Получение водорода из метана в электронно-пучковой плазме // Письма в ЖТФ. — 2005. — Т. 31, вып. 15. — С. 23–28.
17. **Русанов В.Д., Фридман А.А.** Физика химически активной плазмы. — М.: Наука, 1984. — 416 с.
18. **Животов В.К., Русанов В.Д., Фридман А.А.** Диагностика неравновесной химически активной плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 216 с.
19. **Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В.** Диссоциация CO₂ в неравновесной плазме // Журн. техн. физики. — 1979. — Т. 49, № 10. — С. 2169–2175.
20. **Убеллоде А.Р.** Продолжительность жизни активных молекул в газофазных реакциях // Химическая кинетика и цепные реакции. — М.: Наука, 1966. — 200 с.
21. **Неравновесная колебательная кинетика** / Пер. с англ., под ред. М. Капителли. — М.: Мир, 1989. — 392 с.
22. **Елецкий А.В., Смирнов Б.М.** Физические процессы в газовых лазерах. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 152 с.
23. **Батанов Г.М., Большаков Е.Ф., Воронин А.Н. и др.** Плазмохимическое осаждение тонких пленок в свободнлокализованном импульсном микроволновом разряде // Журн. техн. физики. — 1993. — Т. 63, № 6. — С. 87–95.
24. **Бенюшис Т.И., Василевский М.И., Гурылев Б.В. и др.** Высоочастотный разряд в гелии, используемый для плазмохимического осаждения полупроводниковых пленок из металлоорганических соединений // Журн. техн. физики. — 1991. — Т. 61, вып. 6. — С. 37–44.
25. **Sabarocas R., Fontcuberta Mortal A., Poissan V.** Plasma production of polymorphous silicon thin films: application to large area electronic devices // Proc. 15th Intern. Symp. on Plasma Chemistry (ISPC 15). — Orleans, France, 2001.
26. **Kuwahara K., Yamamoto K., Uyama H., Fujiyama H.** Formation of DLC on large-area polymers by the scanning plasma CVD in a low temperature process // Proc. 25th Intern. Conf. on phenomena in ionized gases. — Japan, 2001.
27. **Van M., Fujii S., Fujioka J.** Diamond-like carbon films deposited by electron beam excited plasma CVD // Proc. 25th Intern. Conf. on phenomena in ionized gases. — Japan, 2001.
28. **Федосеев Д.В., Дерягин Б.В.** Осаждение алмазоподобных пленок из газовой фазы, активированной электрическим разрядом // Докл. АН СССР. — 1988. — Т. 300, № 3. — С. 629.
29. **Аскаръян Г.А., Батанов Г.М., Грицинин С.И. и др.** Плазмохимические процессы, сопровождающие разряд в воздухе, возбуждаемый СВЧ волновым пучком // Журн. техн. физики. — 1990. — Т. 60, № 11. — С. 77–84.
30. **Осипов В.В.** Самостоятельный объемный разряд // Успехи физ. наук. — 2000. — Т. 170, № 3. — С. 225–245.
31. **Королев Ю.Д., Месяц Г.А.** Физика импульсного пробоя газов. — М.: Наука, 1991. — 215 с.

32. Ковальчук Б.М., Кремнев В.В., Месяц Г.А., Поталицын Ю.Ф. Разряд в газе высокого давления, инициируемый пучком быстрых электронов // ЖТФ. — 1971, № 6. — С. 21–29.
33. Басов Н.Г., Зворыкин В.Д., Ковш И.Б. и др. Измерение эффективности колебательного возбуждения молекул в несамостоятельном разряде // Журн. техн. физики. — 1984. — Т. 54, № 7. — С. 1294–1301.
34. Месяц Г.А. Импульсная энергетика и электроника. — М.: Наука, 2004. — 704 с.
35. Рыжов В.В., Ястремский А.Г. Распределение энергии электронного пучка в плазме азота // Физика плазмы. — 1978. — Т. 4, вып. 6. — С. 1262–1266.
36. Рыжов В.В., Ястремский А.Г. Особенности генерации низкотемпературной плазмы при ионизации смесей газов электронным пучком // Журн. техн. физики. — 1979. — Т. 49, № 10. — С. 2141–2145.
37. Норман Г.Э., Полак Л.С., Сопин П.И., Сорокин Г.А. Сильноточные релятивистские электронные пучки в плазмохимии // Синтез соединений в плазме, содержащей углеводороды. — М.: ИНХС АН СССР, 1985. — 166 с.
38. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. — М.: Наука, 1981. — 264 с.
39. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. — М. Изд-во Сов. энцикл., 1988. — 828 с.
40. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. — М.: Изд-во АН СССР, 1949. — 179 с.
41. Веденеев В.И., Шилов А.Е. Цепные реакции с энергетическим разветвлением / Физическая химия. Современные проблемы: Ежегодник. — М.: Химия, 1985. — 264 с.
42. Семенов Н.Н., Шилов А.Е. О роли возбужденных частиц в разветвленных цепных реакциях // Кинетика и катализ. — 1965. — Т. 4, вып. 1. — С. 3–16.
43. Химическая физика на пороге XXI века: К 100-летию академика Н.Н. Семенова. — М.: Наука, 1996. — 224 с.
44. Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И. Цепной механизм инициирования реакций окисления углеводородов в низкотемпературной плазме // Письма в ЖТФ. — 1998. — Т. 24, № 19. — С.40–43.

К главе 2

1. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. — М.: Наука, 1981. — 264 с.
2. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. — М. Изд-во Сов. энцикл., 1988. — 828 с.
3. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. — М.: Изд-во АН СССР, 1949. — 179 с.
4. Старик А.М., Титова Н.С. О кинетических механизмах инициирования горения водородно-кислородных смесей при возбуждении электронных степеней свободы молекулярного кислорода лазерным излучением // Журн. техн. физики. — 2003. — Т. 73, вып. 3. — С. 59–68.
5. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.
6. Старик А.М., Титова Н.С., Луховицкий Б.И. Кинетика низкотемпературного инициирования горения смесей $H_2 + O_2 + H_2O$ при возбуждении молекуляр-

- ных колебаний H_2O лазерным излучением // Журнал технической физики. — 2004. — Т. 74, вып. 1. — С. 77–83.
7. **Starik A.** Combustion assisted plasmachemical processes and environmental effects // Proc. the First Central European Symp. on Plasma Chemistry. — Poland. — 2006.
 8. **Луховицкий Б.И., Старик А.М., Титова Н.С.** О возможности интенсификации цепных процессов в горючих смесях при возбуждении молекулярных колебаний реагентов лазерным излучением // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 4. — С. 29–38.
 9. **Стариковский А.Ю.** Иницирование воспламенения при воздействии на газ импульсного высокопоточного разряда // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 6. — С. 12–19.
 10. **Аникин Н.Б., Боженков С.А., Зацепин Д.В. и др.** Импульсные наносекундные разряды и их применение // Энциклопедия по физике низкотемпературной плазмы. — Т. VIII–1. Химия низкотемпературной плазмы. — М., С. 171–355.
 11. **Герасимов Г.Я.** Воспламенение водородно-воздушной смеси под действием ионизирующего излучения // Химия высоких энергий. — 2002. — Т. 36, № 6. — С. 408–412.
 12. **Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е.** Иницирование 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 иницировании импульсным электронным пучком // Физика горения и взрыва. — 2005. — № 4. — С. 18–21.
 14. **Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Ежов В.В., Пономарев Д.В.** Исследование воспламенения стехиометрической кислород-водородной смеси импульсным электронным пучком // Материалы XXVII Сибирского теплофизического семинара. — Новосибирск, 2004. — С. 316–317.
 15. **Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И.** Иницирование воспламенения смеси $2H_2 + O_2$ импульсным электронным пучком // Материалы II Междунар. научн. школы-семинара «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах». — Николаев, 2003. — С. 75–77.
 16. **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.
 17. **Пат. на ПМ 41951 РФ. МПК⁷ H05H 5/08.** Импульсный электронный ускоритель / Д.В. Гончаров, Г.Е. Ремнев, А.И. Пушкарев, Э.Г. Фурман. — Заявл. 15.06.2004; Опубл. 10.11.2004, Бюл. № 31.
 18. **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.
 19. **Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Ремнев Г.Е.** Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акуст. журн. — 2002. — Т. 48, № 2. — С. 260–265.
 20. **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.
 21. **Бондарь Ю.Ф., Заворотный С.И., Ипатов А.Л. и др.** Исследование транспортировки релятивистского электронного пучка в плотном газе // Физика плазмы. — 1982. — Т. 8, вып. 6. — С. 1192–1198.

22. **Абрамян Е.А., Альтеркоп Б.А., Кулешов Г.Д.** Интенсивные электронные пучки. Физика. Техника. Применение. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 232 с.
23. **Селезнев А.А., Алейников А.Ю., Ярошенко В.В.** Влияние радиолиза на смещение пределов воспламенения водород-кислородной газовой смеси // Хим. физика. — 1999. — Т. 18, № 5. — С. 65–71.
24. **Комар А.П., Круглов С.П., Лопатин И.В.** Измерение полной энергии пучка тормозного излучения от электронных ускорителей. — Л.: Наука. — 1972.
25. **Русанов В.Д., Фридман А.А.** Физика химически активной плазмы. — М.: Наука, 1984. — 416 с.
26. **Гончаров Д.В., Ежов В.В., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е.** Исследование распределения плотности энергии сильнотоочного импульсного электронного пучка // Изв. Том. политехн. ун-та. — 2005. — Т. 308, № 6. — С. 76–80.
27. **Льюис Б., Эльбе Г.** Горение, пламя и взрывы в газах. — М.: Мир, 1968.
28. **Щетников Е.С.** Физика горения газов. — М.: Наука, 1965. — 740 с.
29. **Кондратьев В.Н., Пужитин Е.Е.** Кинетика и механизм газофазных реакций. — М.: Наука, 1974.
30. **Денисов Е.Т.** Кинетика гомогенных химических реакций. — М.: Высш. шк., 1988. — 391 с.
31. **Штерн В.Я.** Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 496 с.
32. **Арутюнов В.С., Крылов О.В.** Окислительные превращения метана. — М.: Наука, 1998. — 361 с.
33. **Полуэктов В.А.** Теория теплового взрыва, термокинетических автоколебаний и других термокинетических явлений для длинноцепочных реакций // Хим. физика. — 1999. — Т. 18, № 5. — С. 72–83.
34. **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.
35. **Пат. 2215799 РФ, МПК⁷ C22B 5/00.** Способ контроля изменения фазового состава газовой смеси в замкнутом реакторе / Г.Е. Ремнев, А.И. Пушкарев, М.А. Пушкарев. — Заявл. 04.03.2002, Оpubл. 10.11.2003.
36. **Бугаев С.П., Козлов В.С., Козырев А.В. и др.** Использование наносекундного коронного разряда для генерации микродисперсного аэрозоля из паров органических соединений // Оптика атмосферы и океана. — 1999. — Т. 12, № 8. — С. 736–743.
37. **Козырев А.В., Ситников А.Г.** Формирование неравновесного аэрозоля в плазме коронно-стримерного разряда // Материалы VI Всерос. (международ.) конф. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. — М.: МИФИ, 2002. — 428 с.
38. **Радиолиз углеводородов. Некоторые физико-химические проблемы** / Под ред. А.В. Топчиева, Л.С. Полака. — М.: Изд-во АН СССР. — 1962. — 208 с.
39. **Сараева В.В.** Радиолиз углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. — М.: Изд-во Моск. ун-та. — 1986. — 256 с.
40. **Химия высоких энергий** / Под ред. Л.Т. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак. — М.: Химия, 1988. — 368 с.
41. **Бабарицкий А.И., Деминский М.А., Демкин С.А., Животов В.К.** Эффект плазменного катализа при разложении метана // Химия высоких энергий. — 1999. — Т. 33, № 1. — С. 49–56.

42. **Бабарицкий А.И., Баранов И.Б., Дёмкин С. А. и др.** Плазменный катализ процессов конверсии углеводородов // Химия высоких энергий. — 1999. — Т. 33, № 6. — С. 458–462.
43. **Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В.К. и др.** Пиролиз метана, стимулированный добавкой атомарного водорода. I. Экспериментальное исследование // Химия высоких энергий. — 2004. — Т. 38, № 3. — С. 222–226.
44. **Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В. К. и др.** Пиролиз метана, стимулированный добавкой водородных радикалов. II. Анализ механизма и расчет кинетики // Химия высоких энергий. — 2005. — Т. 39, № 4. — С. 222–226.
45. **Баранов И.Е.** Исследование неравновесных плазмохимических систем конверсии метана в сложные углеводороды: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат наук. — М., 2002. — 16 с.
46. **Семенов Н.Н.** О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М: Изд-во АН СССР, 1958.
47. **Кармилова Л.В., Ениколюпан Н.С., Налбандян А.Б.** // Журн. физ. химии. — 1957. — Т. 31. — С. 851.
48. **Михайлов Б.М., Куимова М.Е., Богданов В.С.** Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — 223 с.
49. **Potapkin V.V., Deminsky M.A., Zhivotov V.K. et. al.** Plasma assisted partial oxidation of methane in microwave discharge // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. — Italy, 2003.
50. **Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., Герасимов Е.Н. и др.** Стимулирование процесса парциального окисления метана в микроволновом разряде // Докл. РАН. — 2003. — Т. 389, № 3. — С. 324–327.
51. **Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., Баранов И.Е. и др.** Неравновесное воздействие плазмы микроволнового разряда атмосферного давления на процесс конверсии метана и керосина в синтез-газ. // Докл. РАН. — 2004. — Т. 395, № 5. — С. 637–640.
52. **Vabaritskii A.I., Varanov I.E., Bibikov M.V. et. al.** Partial hydrocarbon oxidation processes induced by atmospheric-pressure microwave discharge plasma // High Energy Chemistry. — 2004. — Vol. 38, № 6. — P. 407.
53. **Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И.** Цепной механизм инициирования реакций окисления углеводородов в низкотемпературной плазме // Письма в ЖТФ. — 1998. — Т. 24, № 19. — С.40–43.
54. **Кольман Е.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Суслов А.И.** Численное моделирование окислительных превращений метана под действием импульсных электронных пучков // Материалы II Всерос. конф. “Прикладные аспекты химии высоких энергий”. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. — С. 47–48.
55. **Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V.** Partial methane and nitrogen oxidation initiated by pulsed electron beam // Proc. 13th Intern. Symp. on High Current Electronics. — Tomsk, 2004. — P. 447–450.

К главе 3

1. **Баранчиков Е.И., Беленький Г.С., Денисенко В.П. и др.** Окисление SO_2 в воздухе под действием сильнооточного пучка релятивистских электронов // Докл. АН СССР. — 1990. — Т. 315, № 1. — С. 120–123.

2. Кузнецов Д.Л., Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н. Удаление окислов серы из дымовых газов под действием импульсных пучков электронов // Теплофизика высоких температур. — 1996. Т. 34, № 6. — С. 845–852.
3. Новоселов Ю.Н. Удаление токсичных примесей из воздуха импульсными пучками электронов // Химия высоких энергий. — 2003. — Т.37, № 6. — С. 1–8.
4. Сараева В.В. Радиолиз углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. — 256 с.
5. Filatov I.E., Kuznetsov D.L., Novoselov Yu.N. Conversion of toxic impurities in pulsed electron beam and streamer corona generated plasma // Proc. 4th Intern. Symp. on Pulsed Power and Plasma Applications. — Nagaoka, Japan. — 2003. — P. 129–133.
6. Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Конверсия оксидов серы и азота в воздухе под действием микросекундных пучков электронов // Журн. техн. физики. — 2002. — Т. 72, № 5. — С. 102–108.
7. Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Удаление оксидов азота из воздуха при воздействии микросекундного пучка электронов // Письма в ЖТФ. — 1998. — Т. 24, № 4. — С. 52–56.
8. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.
9. Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Влияние параметров импульсного электронного пучка на процесс удаления оксидов азота из дымовых газов // Письма в ЖТФ. — 1998. — Т. 24, № 15. — С. 47–51.
10. Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Диссоциация оксидов азота под действием импульсного пучка электронов // Письма в ЖТФ. — 2000. — Т. 26, № 16. — С. 30–34.
11. Новоселов Ю.Н., Денисов Г.В., Ткаченко Р.М. Конверсия оксидов азота в азотно-кислородной смеси, возбуждаемой микросекундным пучком электронов // Журн. техн. физики. — 2002. — Т. 72, № 2. — С. 116–121.
12. Nakagawa Y., Mannami A., Natsuno H. NO_x removal using nonequilibrium plasma produced by pulse electron beam injection into atmospheric pressure gas // Proc. 13th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams (BEAMS 2000). — Nagaoka, Japan. — 2000.
13. Ikegaki T., Seino S., Oda Y. et al. Flue gas treatment by pulsed relativistic electron beam // Proc. 13th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams (BEAMS 2000). — Nagaoka, Japan. — 2000.
14. Dors M., Podlinski J., Mizeraczyk J. Removal of NO_x in a corona discharge with a catalyst.
15. Cha M. S., Song Y.-H., Jae-Ok Lee, S. J. Kim. NO_x and soot reduction using dielectric barrier discharge and selective catalytic reduction in diesel exhaust // Proc. 16th Intern Symp. on Plasma Chemistry. — Taormina, Italy, 2003.
16. Martinie O., Cormier J. M., Khacef A. Physical characteristics of a non-thermal plasma arc applied to NO reduction // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. — Taormina, Italy, 2003.
17. Fresnet F., Baravian G., Magne L. et al. Influence of water on NO removal by nonthermal plasma in N₂/H₂O/NO mixture // Франц.
18. Kuroki T., Takahashi M., Okubo M., Yamamoto T. NO_x and SO₂ removal for optimum plasma-chemical process // Proc. 13th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams (BEAMS 2000). — Nagaoka, Japan, 2000.

19. **Русанов В.Д., Фридман А.А.** Физика химически активной плазмы. — М.: Наука 1984. — 416 с.
20. **Чае Дж., Шмелев В.М.** Получение окиси азота в барьерном разряде // Материалы XXXI Звенигородской конф. по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу. — М.: ЗАО НТЦ «ПлазмаИОФАН», 2004. — С. 232–233.
21. **Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V.** Partial methane and nitrogen oxidation initiated by pulsed electron beam // Proc. 13th Intern. Symp. High Current Electronics. — Tomsk, 2004. — P. 447–450.
22. **Пушкарев А.И., Ежов В.В.** Исследование плазмохимического синтеза оксида азота, иницируемого импульсным электронным пучком. // Труды X юбилейной междунар. науч.-практ. конф. “Современные техника и технологии”. — Томск, 2004. — Т. 2. — С. 260–261.
23. **Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И. и др.** Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. — 2004. — № 3. — С. 130–134.
24. **Аскаръян Г.А., Батанов Г.М., Грицинин С.И. и др.** Плазмохимические процессы, сопровождающие разряд в воздухе, возбуждаемый СВЧ-волновым пучком // Журн. техн. физики. — 1990. — Т. 60, № 11. — С. 77–84.
25. **Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е.** Разложение CS_2 в несамостоятельном объемном разряде атмосферного давления // Письма в ЖТФ. — 1995. — Т. 21, № 18.
26. **Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Суслов А.И., Устер А.М.** Продукты окисления сероуглерода в ионизованном воздухе // Журн. техн. физики. — 2001. — Т. 71, № 1. — С. 136–138.
27. **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.
28. **Novoselov Yu.N., Ryzhov V.V., Suslov A.I., Uster A.M.** Mechanisms of plasma chemical decomposition of carbon disulfide in a non-thermal plasma in air // Proc. 4th Intern. Symp. on Pulsed Power and Plasma Applications. — Nagaoka, Japan. — 2003. — P.
29. **Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И.** Эффект электрического поля при конверсии сероуглерода в ионизованном воздухе. // Письма в ЖТФ. — 2002. — Т. 28, № 6. — С. 35–41.
30. **Новоселов Ю.Н., Суслов А.И.** Механизмы конверсии сероуглерода в воздухе под действием импульсных пучков электронов. // Докл. РАН. — 2002. — Т. 384, № 4. — С. 1–4.
31. **Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е.** Разложение паров стирола в воздухе под действием импульсного пучка электронов // Письма в ЖТФ. — 2001. — Т. 27, № 19. — С. 25–31.
32. **Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е.** Закономерности удаления паров стирола из воздуха импульсным пучком электронов // Журн. техн. физики. — 2003. — Т. 73, № 12. — С. 95–98.
33. **Новоселов Ю.Н., Сурков Ю.С., Филатов И.Е.** Удаление паров стирола из потока воздуха с помощью стримерной короны // Письма в ЖТФ. — 2000. — Т. 26, № 13. — С. 23–28.
34. **Драчев А.Н., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е.** Использование импульсного пучка электронов для очистки воздуха от паров метилметакрилата // Письма в ЖТФ. — 2003. — Т. 29, № 8. — С. 46–50.


35. Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. Очистка воздуха от паров акролеина нано-секундным пучком электронов // Письма в ЖТФ. — 1998. — Т. 24, № 16. — С. 35–39.
36. Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Сулов А.И. Цепной механизм инициирования реакций окисления углеводородов в низкотемпературной плазме // Письма в ЖТФ. — 1998. — Т. 24, №19. — С. 40–43.
37. Туманов Ю.Н. Низкотемпературная плазма и высокочастотные электромагнитные поля в процессах получения материалов для ядерной энергетики. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 279 с.
38. Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е., Власов В.А. и др. Плазмохимические процессы, иницируемые импульсным электронным пучком в газовой смеси SF₆ и N₂. // Изв. Том. политех. ун-та. — 2004. — Т. 307, № 6. — С. 59–62.
39. Пушкарёв А.И., Пушкарёв М.А., Ремнев Г.Е. Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акуст. журн. — 2002. — № 2. — С. 260–264.
40. Власов В.А., Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е. и др. Экспериментальное исследование и математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком // Изв. Том. политех. ун-та. — 2004. — Т. 307, № 5. — С. 89–93.
41. Трусов Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчёта плазмохимических процессов // Материалы 3-й Междунар. симп. по теор. и прикладной плазмохимии. — Плес, 2002. — С. 217–218.
42. Пушкарёв А.И. Воздействие импульсного пучка электронов на газофазные галогениды кремния и вольфрама: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Томск, 2002. — 19 с.
43. Ремнев Г.Е., Пушкарёв А.И., Пушкарёв М.А. Контроль образования наночастиц в гексафториде вольфрама по звуковым волнам при инжекции высоко-точного импульсного электронного пучка // Материалы 8-го Междунар. конф. “Физико-химические процессы в неорг. материалах”. — Кемерово: Кузбассвуиздат, 2001. — Т. 2. — С. 303–304.
44. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Pushkarev M.A. Chain reactions of halogenides recovery by pulsed high-current electron beam // Proc. 6 Russian-Korean Intern. Symp. on science and technology. — Novosibirsk, 2002. — P. 315–319.
45. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. — М.: Атомиздат, 1976. — 240 с.
46. Рипан Н., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. — М.: Мир, 1976. — 346 с.
47. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976. — 1006 с.
48. Лapidус И.И., Нисельсон Л.А. Тетрахлорсилан и трихлорсилан. — М.: Химия, 1970. — 128 с.

К главе 4



1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. — М.: Наука, 1998. — 361 с.
2. Yao S.L., Suzuki E., Nakayama A. The pyrolysis property of a pulsed plasma of methane // Plasma Chemistry and Plasma Proc. — 2001. Vol. 21, № 4. — P. 651–663.

3. **Fincke J.R., Anderson R.P., Hyde T. et al.** Plasma Thermal conversion of methane to acetylene // *Plasma Chemistry and Plasma Proc.* — 2002. — Vol. 22, № 1. — P. 107–138.
4. **Ghorbanzadeh A.M., Matin N.S.** Methane Conversion to Hydrogen and higher hydrocarbons by double pulsed glow discharge // *Plasma Chemistry and Plasma Proc.* — 2005. — Vol. 25, № 1. — P. 19–29.
5. **Yao Sh., Suzuki E., Nakayama A.** Analysis of a high frequency pulsed plasma for methane conversion // *Proc. ACS 220th National Meeting Catalysis and Plasma Technology.* — Washington, 2000.
6. **Yao S.L., Suzuki E., Meng N. et al.** A high-efficiency reactor for the pulsed plasma conversion of methane // *Plasma Chemistry and Plasma Proc.* — 2002. — Vol. 2, № 2. — P. 225–237.
7. **Kado S., Sekine Y., Muto N. et al.** Application of non-thermal plasmas to nature gas utilization // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry.* — Taormina, Italy. — 2003.
8. **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.
9. **Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И. и др.** Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // *Приборы и техника эксперимента.* — 2004. — № 3. — С. 130–134.
10. **Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Жуков Л.Л. и др.** Измерение диссипации энергии электронного пучка в плотном газе малоинерционным дифференциальным датчиком давления // *Изв. вузов. Физика.* — 2001. — № 5. — С. 33–35.
11. **Русанов В.Д., Фридман А.А.** Физика химически активной плазмы. — М.: Наука 1984. — 416 с.
12. **Savinov S.Y., Lee H., Song H.K. et al.** The effect of vibrational excitation of molecules on plasmachemical reactions involving methane and nitrogen // *Plasma Chemistry and Plasma Proc.* — 2003. — Vol. 23, № 1. — P. 159–173.
13. **Hsieh L.-T., Lee W.-J., Chen C.-Y. et al.** Converting methane by using an RF plasma reactor // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* — 1998. — Vol. 18, № 2. — P. 215–239.
14. **Lopatin V.V., Shubin B.G., Shubin M.B.** Investigation of electric-discharge conversion of gas hydrocarbons // *Proc. 13th Intern. Symp. on High Current Electronics.* — Tomsk, 2004. — P. 444–446.
15. **Пономарев А.В., Макаров И.Е., Блуденко А.В.** Радиолит многокомпонентных смесей газообразных алканов // *Материалы II Всерос. конф. “Прикладные аспекты химии высоких энергий”.* — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. — С. 83–84.
16. **Sentek J., Krawczyk K., Ruszniak J. et al.** Non-equilibrium plasma processing of hydrocarbons // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry.* — Taormina, Italy, 2003.
17. **Колбановский Ю.А., Билера И.В.** Получение синтез-газа в энергетических установках // *Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы: Сб. науч. тр. / Под ред. А.И. Владимирова, А.Л. Лapidуса.* — М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. — 288 с.
18. **Batenin V., Tolchinsky L.** Modular plants for production of synthetic liquid fuels with chemical compression reactors // *Proc. of Conf. LNG and GTL: World and Russian Prospects.* — Moscow, Russia, 2004.

19. **Kappes T., Hammer T., Ulrich A.** Methane reforming with low energy electron beams // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. — Taormina, Italy. — 2003.
20. **Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V.** Partial methane and nitrogen oxidation initiated by pulsed electron beam // Proc. 13th Intern. Symp. on High Current Electronics. — Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2004. — P. 447–450.
21. **Nozaki T., Hattori A., Kado S. et al.** Micro-plasma reactor for direct liquefaction of natural gas // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. — Taormina, Italy. — 2003.
22. **Zhou L.M., Xue B., Kogelschatz U. et al.** Partial oxidation of methane to methanol with oxygen or air in a nonequilibrium discharge plasma // Plasma Chemistry and Plasma Proc. — 1998. — Vol. 18, № 3. — P. 375–393.
23. **Lee H., Choi J.-W., Song H. K. et al.** The effect of the electric pulse polarity on CO₂ reforming of CH₄ using dielectric-barrier discharges // Proc. 4th Intern. Symp. on pulsed power and plasma applications. — Nagaoka, Japan. — 2003. — P. 146–150.
24. **Song H. K., Lee H., Choi J.-W. et al.** Effect of electrical pulse forms on the CO₂ reforming of methane using atmospheric dielectric barrier discharge // Plasma Chemistry and Plasma Proc. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 57–72.
25. **Liu C.-J., Xue B., Eliasson B. et al.** Methane conversion to higher hydrocarbons in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharge plasmas // Plasma Chemistry and Plasma Proc. — 2001. — Vol. 21, № 3. — P. 301–310.
26. **Stephanie L.B., Shimojo T., Suib S.L. et al.** Application of non-thermal atmospheric pressure ac plasmas to the carbon dioxide reforming of methane // Research on Chemical Intermediates. — 2002. — Vol. 28, № 1. — P. 13–24.
27. **Zou Ji-J., Zhang Y., Liu C.-J. et al.** Starch-enhanced synthesis of oxygenates from methane and carbon dioxide using dielectric-barrier discharges // Plasma Chemistry and Plasma Proc. — 2003. — Vol. 23, № 1. — P. 69 – 82.
28. **Шведчиков А.П., Белоусова Э.В., Понизовский А.З. и др.** Разложение метана под действием импульсного коронного разряда в атмосфере углекислого газа // Химия высоких энергий. — 1997. — Т. 31, № 6. — С. 458–461.
29. **Ouni F., Rusu I., Khacef A. et al.** Steam reforming and cracking of methane by means of gliding discharges reactors // Proc. XV Intern. Conf. on Gas Discharges and their Applications. — Toulouse, France, 2004. — P. 521–524.
30. **Sekine Y., Urasaki K., Kado S. et al.** Steam reforming of hydrocarbons and alcohols using non-equilibrium pulsed discharge // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. — Taormina, Italy, 2003.
31. **Суслов А.И., Кольман Е.В., Новоселов Ю.Н. и др.** Конверсия метана в импульсных газовых разрядах в смеси CH₄-H₂O атмосферного давления // Материалы 5 Междунар. конф. “Химия нефти и газа” — Томск, 2003. — С. 337–339.
32. **Novoselov Yu., Kolman E., Kuznetsov D. et al.** Numerical simulation of methane conversion in atmospheric pressure pulsed gas discharges in CH₄-H₂O mix // 
33. **Zhdanok S.A., Krauklis A.V., Bouyakov I.F. et al.** Studying methane conversion in atmospheric pressure high-voltage discharge with different oxidizers in presence of catalysts // Proc. IV Internet School-Seminar Modern Problems of Combustion and its Application. — Minsk, 2001. — P. 66.
34. **Азизов Р.И., Бабарицкий А.И., Демкин С.А. и др.** Неравновесные плазменные процессы конверсии углеводородов // Газохимия в XXI веке. Проблемы и

- перспективы: Сб. науч. тр. / Под ред. А.И. Владимирова, А.Л. Лапндуса. — М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. — 288 с.
35. **Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В.К. и др.** Пиролиз метана, стимулированный добавкой атомарного водорода. I. Экспериментальное исследование // Химия высоких энергий. — 2004. — Т. 38, № 3. — С. 222–226.
 36. Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В.К. и др. Пиролиз метана, стимулированный добавкой водородных радикалов. II. Анализ механизма расчета кинетики // Химия высоких энергий. — 2005. — Т. 39, № 4. — С. 222–226.
 37. **Potapkin V.V., Deminsky M.A., Zhivotov V.K. et al.** Plasma assisted partial oxidation of methane in microwave discharge // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. — Taormina, Italy, 2003.
 38. **Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., Герасимов Е.Н. и др.** Стимулирование процесса парциального окисления метана в микроволновом разряде // Докл. РАН. — 2003. — Т. 389, № 3. — С. 324–327.
 39. **Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., Баранов И.Е. и др.** Неравновесное воздействие плазмы микроволнового разряда атмосферного давления на процесс конверсии метана и керосина в синтез-газ. // Докл. РАН. — 2004. — Т. 395, № 5. — С. 637–640.
 40. **Remnev G.E., Pushkarev A.I., Ezhov V.V.** Partial methane and nitrogen oxidation initiated by pulsed electron beam // Proc. 13th Intern. Symp. on High Current Electronics. — Tomsk: Publ. House IAO SB RAS. — 2004. — P. 447–450.

К главе 5

1. **Петрунин В.Ф.** Тенденции развития научно-технического направления «Ультрадисперсные (нано-) материалы и нанотехнологии» // Сб. науч. тр. VI Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». — М.: МИФИ, 2003. — 564 с.
2. **Гусев А.И., Ремпель А.А.** Нанокристаллические материалы. — М.: Физматлит, 2001. — 223 с.
3. **Jang H.D., Kim S.-K., Kim S.-J.** Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties // J. Nanoparticle Res. — 2001. — № 3. — P. 141–147.
4. **Bin Xia, Li. W., Zhang B. et al.** Low temperature vapor-phase preparation of TiO₂ nanopowders // J. Materials Sci. — 1999. — Vol. 34. — P. 3505–3511.
5. **Ahonen P.P., Moisala A., Tapper U. et al.** Gas-phase crystallization of titanium dioxide nanoparticles // J. Nanoparticle Res. — 2002. — № 4. — P. 43–52.
6. **Ayllón J. A., Figueras A., Garelik S. et al.** Preparation of TiO₂ powder using titanium tetraisopropoxide decomposition in a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) reactor // J. Materials Sci. Let. — 1999. — Vol. 18, № 16. — P. 1319–1321.
7. **Li W., Ni C., Lin H. et al.** Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles // J. Appl. Phys. — 2004. — Vol. 96, № 11. — P. 6663–6668.
8. **Harano A., Shimada K., Okubo T. et al.** Crystal phases of TiO₂ ultrafine particles prepared by laser ablation of solid rods // J. Nanoparticle Res. — 2002. — № 4. — P. 215–219.
9. **Seto T., Kawakami Y., Suzuki N. et al.** Evaluation of morphology and size distribution of silicon and titanium oxide nanoparticles generated by laser ablation // J. Nanoparticle Res. — 2001. — № 3. — P. 185–191.

10. Nakagawa Y., Grigoriv C., Masugata K. et al. Synthesis of TiO₂ and TiN nanosize powders by intense light ion-beam evaporation // J. Materials Sci. — 1998. — Vol. 33. — P. 529–533.
11. Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // J. Nanoparticle Res. — 2003. — № 5. — P. 539–550.
12. Назаренко О.Б. Взрывные порошки. Получение, свойства, применение / Под ред. А.Л. Ильина. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. — 148 с.
13. Oh S.-M., Park D.-W., Ishigaki T. Plasma synthesis of spherical titanium dioxide from titanium nitride // Proc. 16th Intern. Symp. Plasma Chemistry. — Taormina, Italy. — 2003.
14. Kim J., Song K. C., Pratsinis S.E. The effect of hydrolysis temperature on synthesis of bimodally nanostructured porous titania // J. Nanoparticle Res. — 2000. — № 2. — P. 419–424.
15. Zhu Y., Zhang Li, Chong Gao et al. The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor // J. Materials Sci. — 2000. — Vol. 35. — P. 4049–4054.
16. Kim J., Ki Chang Song, Pratsinis S.E. The effect of hydrolysis temperature on synthesis of bimodally nanostructured porous titania // J. Nanoparticle Res. — 2000. — Vol. 2. — P. 419–424.
17. Yanqing Z., Erwei S., Suxian C. et al. Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO₂ nanocrystallites // J. Materials Sci. Let. — 2000. — Vol. 19. — P. 1445–1448.
18. Zhang M., Bando Y., Wada K. Sol-gel template preparation of TiO₂ nanotubes and nanorods // J. Materials Sci. Let. — 2001. — Vol. 20. — P. 167–170.
19. Ingo G.M., Riccucci C., Bultrini G. et al. Thermal and microchemical characterization of sol-gel SiO₂, TiO₂ and xSiO₂-(1-x)TiO₂ ceramic materials // J. Thermal Analysis and Calorimetry. — 2001. — Vol. 66, № 1. — P. 37–42.
20. Giroit T., Bégin-Colin S., Devaux X. et al. Modeling of the phase transformation induced by ball milling in anatase TiO₂ // J. Materials Synthesis and Proc. — 2000. — Vol. 8, № 3–4. — P. 139–144.
21. Ren R., Yang Z., Shaw L.L. Polymorphic transformation and powder characteristics of TiO₂ during high energy milling // J. Materials Sci. — 2000. — Vol. 35. — P. 6015–6026.
22. Gesenhues U. Substructure of titanium dioxide agglomerates from dry ball-milling experiments // J. Nanoparticle Res. — 1999, № 1. — P. 223–234.
23. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К. и др. Получение нанодисперсных порошков пучком ускоренных электронов в атмосфере воздуха // Сб. науч. тр. V Всерос. конф. “Физикохимия ультрадисперсных систем”. — Екатеринбург, 2001. — С. 64–68.
24. Котов Ю.А., Осипов В.В., Саматов О.М. и др. Получение и характеристики оксидных нанопорошков при испарении мишени ионным СО-лазером // Екатеринбург: Ин-т электрофизики УрО РАН. — 2001. — С. 1–10.
25. Adachi M., Tsukui S., Okuyama K. Nanoparticle formation mechanism in CVD reactor with ionization of source vapor // J. Nanoparticle Res. — 2003. — Vol. 5, № 1–2. — P. 31–37.
26. Hendrik K., Kammler S.E. Pratsinis Scaling-up the production of nanosized SiO₂-particles in a double diffusion flame aerosol reactor // J. Nanoparticle Res. — 1999. — Vol. 1, № 4. — P. 467–477.

27. **Основные свойства неорганических фторидов: Справочник** / Под ред. Н.П. Галкина — М: Атомиздат, 1976. — С. 66–67.
28. **Ремнев Г.Е., Исаков И.Ф., Опекунов М.С. и др.** Источники мощных ионных пучков для практического применения // Изв вузов. Физика. — 1998. — № 4 (приложение). — С. 92–110.
29. **Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Ремнев Г.Е.** Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акуст. журн. — 2002. — Т. 48, № 2. — С. 260–264.
30. **Рипан Н., Четяну И.** Неорганическая химия. Химия металлов. — М.: Мир, 1976, Т. 2. — 346 с.
31. **Remnev G.E., Pushkarev A.I.** Research of chain plasmochemical synthesis of superdispersed silicon dioxide by pulse electron beam // IEEJ Trans. fundamentals materials. — 2004. — Vol. 124, № 6. — P. 483–486.
32. **Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И. и др.** Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. — 2004. — № 3. — С. 130–134.
33. **Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.** Химические процессы в газах. — М.: Наука, 1981. — 264 с.
34. **Налбандян А.Б., Воеводский В.В.** Механизм окисления и горения водорода. — М.: Изд-во АН СССР, 1949. — 179 с.
35. **Липидус И.И., Нисельсон Л.А.** Тетрахлорсилан и трихлорсилан. — М.: Химия, 1970. — 128 с.
36. **Пономарев Д.В.** Исследование распределения наночастиц диоксида кремния по размерам в зависимости от режима плазмохимического синтеза // Тр. X юбилейной междунар. науч.-практ. конф. “Современные техника и технологии”. — Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2004. — Т. 2. — С. 280–282.
37. **Барабанов В.Ф., Гончаров Г.Н., Зорина М.Л. и др.** Современные физические методы в геохимии: Учебник / Под ред. В.Ф. Барабанова. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. — 391 с.
38. **Wallidge G.W., Anderson R., Mountjoy G. et al.** Advanced physical characterization of the structural evolution of amorphous $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ sol-gel materials // J. Materials Sci. — 2004. — Vol. 39. — P. 6743–6755.
39. **Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н.** Физические явления в ультрадисперсных средах. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 224 с.
40. **Купцов А.Х., Жижин Г.Н.** Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. — М.: Физматлит, 2001. — 656 с.
41. **Ковба Л.М., Трунов В.К.** Рентгенофазовый анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 160 с.

К главе 6

1. **Remnev G.E., Pushkarev A.I.** Research of chain plasmochemical synthesis of superdispersed silicon dioxide by pulse electron beam // IEEJ Trans. Fundamentals and Materials. — 2004. — Vol. 124, № 6. — P. 483–486.
2. **Remnev G.E., Pushkarev A.I.** Synthesis of nanosized silicon dioxide in a chain plasma-chemical process // High Energy Chemistry. — 2004. — Vol. 38, № 5. — P. 348–350.
3. **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. 2th European Pulsed Power Symp., — Hamburg, Germany, 2004. — P. 28–31.
4. **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 plasmachemical synthesis method with the application of pulsed electron beam // Proc. 5th Intern. Symp. on Pulsed Power and Plasma Appl. — Korea, 2004. — P. 276–280.
 5. **Wallidge G.W., Anderson R., Mountjoy G. et al.** Advanced physical characterization of the structural evolution of amorphous $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ sol-gel materials // J. Materials Sci. — 2004. — Vol. 39. — P. 6743–6755.
 6. **Ingo G.M., Riccucci C., Bultrini G. et al.** Thermal and microchemical characterization of sol-gel SiO_2 , TiO_2 AND $_x\text{SiO}_2-(1-x)\text{TiO}_2$ ceramic materials // J. Thermal Analysis and Calorimetry. — 2001. — Vol. 66. — P. 37–46.
 7. **Machida M., Norimoto K., Watanabe T. et al.** The effect of SiO_2 addition in super-hydrophilic property of TiO_2 photocatalyst // J. Materials Sci. — 1999. — Vol. 34. — P. 2569–2574.
 8. **Kwon Y.-G., Choi Se-Y., Kang E.-S. et al.** Ambient-dried silica aerogel doped with TiO_2 powder for thermal insulation // J. Materials Sci. — 2000. — Vol. 35, № 24. — P. 6075–6079.
 9. **Takahiro G., Takayuki K., Yoshimoto A.** Crystallization behavior of SiO_2 - TiO_2 ceramics derived from titanosiloxanes on pyrolysis // J. Sol-Gel Sci. Technology. — 1998. — Vol. 13, № 1–3. — P. 975–979.
 10. **Ahn W.S., Kang K.K., Kim K.Y.** Synthesis of TS-1 by microwave heating of template-impregnated SiO_2 - TiO_2 xerogels // Catalysis Let. — 2001. — Vol. 72, № 3–4. — P. 229–232.
 11. **Гюльмисарян Т.Г.** Технический углерод: состояние и пути развития // Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы: Сб. науч. тр. / Под ред. А.И. Владимирова, А.Л. Лapidуса. — М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. — 288 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	
Глава 1.	
ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕРАВНОВЕСНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ	
1.1. Способы колебательного возбуждения молекул	
1.1.1. Химическое возбуждение	
1.1.2. Образование неравновесного распределения энергии молекул при газодинамическом расширении газа	
1.1.3. Колебательное возбуждение молекул электронным ударом	
1.1.4. Особенности инициирования плазмохимических процессов импульсным электронным пучком	
1.2. Цепные газофазные процессы	
1.2.1. Неразветвленные цепные реакции	
1.2.2. Цепные реакции с квадратичным разветвлением	
1.2.3. Цепные реакции с вырожденным разветвлением	
1.2.4. Цепные реакции с энергетическим разветвлением	
1.2.5. Цепные реакции с участием электрона	
Глава 2.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕПНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВНЕШНЕМ ВОЗДЕЙСТВИИ	
2.1. Исследование цепного процесса окисления водорода при воздействии импульсного электронного пучка	
2.1.1. Исследование периода индукции воспламенения кислородоводородной смеси при воздействии импульсного электронного пучка	
2.1.2. Исследование смещения пределов воспламенения стехиометрической кислородоводородной смеси при воздействии импульсного электронного пучка	
2.1.3. Исследование колебательного характера воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при инициировании импульсным электронным пучком	
2.1.4. Исследование выгорания стехиометрической кислородоводородной смеси	

- 2.1.5. Исследование конденсации паров воды
- 2.2. Радиационно-термический крекинг метана
- 2.3. Исследование цепного процесса окисления метана при внешнем воздействии
 - 2.3.1. Окисление метана в равновесных условиях при низком давлении
 - 2.3.2. Иницирование окисления метана внешним воздействием
 - 2.3.3. Окисление метана в равновесных условиях при высоком давлении

Глава 3.
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ ИМПУЛЬСНЫМ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

- 3.1. Окисление диоксида серы SO_2 в дымовых газах
- 3.2. Деструкция оксидов азота в газообразных отходах
- 3.3. Синтез оксидов азота
- 3.4. Конверсия сероуглерода CS_2 в атмосферном воздухе
- 3.5. Разложение органических соединений
- 3.6. Разложение фторидных соединений
- 3.7. Разложение тетрахлорида кремния

Глава 4.
КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

- 4.1. Пиролиз метана
- 4.2. Парциальное окисление метана
- 4.3. Углекислотная конверсия метана
- 4.4. Паровая конверсия метана

Глава 5.
НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

- 5.1. Методы синтеза и сравнение основных свойств нанодисперсного порошка TiO_2
 - 5.1.1. Газофазные методы синтеза TiO_2
 - 5.1.2. Жидкофазные методы синтеза TiO_2
 - 5.1.3. Синтез нанодисперсного TiO_2 методом механического измельчения
 - 5.1.4. Сравнение методов синтеза нанодисперсного диоксида титана
- 5.2. Методы синтеза нанодисперсного диоксида кремния
 - 5.2.1. Области применения нанодисперсного диоксида кремния
 - 5.2.2. Методы получения нанодисперсного диоксида кремния

5.3. Синтез нанодисперсного диоксида кремния в низкотемпературной плазме	
5.3.1. Разложение тетрахлорида кремния в смеси с водородом	
5.3.2. Разложение тетрахлорида кремния в смеси с кислородом и водородом	
5.3.3. Химический и структурный состав синтезированного диоксида кремния	
5.3.4. Распределение наночастиц диоксида кремния по размерам в зависимости от режима плазмохимического синтеза	
5.3.5. ИК-спектметрия нанодисперсного диоксида кремния	
5.4. Синтез нанодисперсного диоксида титана при воздействии импульсного электронного пучка	
5.4.1. Основные химические реакции и баланс энергии процесса синтеза TiO_2	
5.4.2. Температурный режим синтеза нанодисперсных оксидов	
5.4.3. Геометрический размер наночастиц TiO_2	
5.4.4. Рентгенофазовый и химический анализ диоксида титана	
5.4.5. Морфология частиц нанодисперсного диоксида титана	
5.4.6. ИК-спектметрия нанодисперсного TiO_2	
Глава 6.	
НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ	
6.1. Методы синтеза композиционных нанодисперсных оксидов $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$	
6.2. Синтез композиционных оксидов $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$ при воздействии импульсного электронного пучка	
6.2.1. Химический состав синтезированного композиционного оксида	
6.2.2. Рентгенофазовый анализ и ИК-спектметрия композиционного оксида $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$	
6.3. Синтез композиционных оксидов $Si-C-O_x$	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	

Научное издание

Пушкарёв Александр Иванович
Новоселов Юрий Николаевич
Ремнев Геннадий Ефимович

**ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ**

Редактор *М.Б. Успенская*
Художественный редактор *Л.В. Матвеева*
Художник *Н.А. Горбунова*
Технический редактор *Н.М. Остроумова*
Корректоры *И.Л. Мальшева, Л.А. Анкушева*
Оператор электронной верстки *Р.Г. Усова*

Изд. лиц. № 020297 от 23.06.97. Сдано в набор 00.00.06. Подписано в печать 00.00.06. Бумага ВХИ. Формат 60 × 90 ¹/₁₆. Офсетная печать. Гарнитура Times ET. Усл. печ. л. Уч.-изд. л. Тираж экз. Заказ №

Сибирская издательская фирма "Наука" РАН. 630099, Новосибирск, ул. Советская, 18.
СП "Наука" РАН. 630077, Новосибирск, ул. Станиславского, 25.