

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
НИИ ВЫСОКИХ НАПРЯЖЕНИЙ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

На правах рукописи

ПУШКАРЕВ АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ

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

Специальность: 01.04.08 – Физика плазмы

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант: д.т.н., профессор Г.Е. Ремнев

Томск-2007

Оглавление

Стр.

Введение	5
Глава 1. Плазмохимические процессы, инициируемые импульсным пучком электронов (литературный обзор).....	12
1.1. Окисление двуокиси серы SO_2 в дымовых газах	12
1.2. Деструкция оксидов азота в газообразных отходах.....	16
1.3. Конверсия сероуглерода CS_2 в атмосферном воздухе.....	20
1.4. Разложение органических соединений.....	24
1.5. Конверсия метана в низкотемпературной плазме.....	25
1.5.1. Плазменный пиролиз метана.....	25
1.5.2. Парциальное окисление метана.....	31
1.5.3. Углекислотная конверсия метана.....	34
1.5.4. Паровая конверсия метана	36
1.5.5. Анализ литературного обзора.....	40
Глава 2. Экспериментальная установка и используемое диагностическое оборудование.....	41
2.1. Методы исследования характеристик нанодисперсных оксидов.....	42
2.2. Акустический метод контроля конверсии метана в углерод.....	43
2.3. Диагностика кластерообразования в объеме реактора.....	49
2.4. Заключение.....	53
Глава 3. Сильноточный импульсный ускоритель электронов с согласующим трансформатором ТЭУ-500.....	54
3.1. Обзор существующих конструкций электронных ускорителей.....	54
3.2. Конструкция и основные параметры сильноточного импульсного ускорителя ТЭУ-500.....	56
3.3. Исследование эффективности работы узлов ускорителя.....	58
3.4. Исследование стабильности работы ускорителя.....	60
3.5. Исследование ВАХ планарного диода с взрывоэмиссионным катодом.....	62
3.5.1. Исследование ВАХ планарного диода с графитовым катодом.....	64
3.5.2. Исследование диода с многоигольчатым катодом.....	67
3.5.3. Исследование ВАХ планарного диода с катодом из углеродной ткани.....	70
3.6. Исследование потерь импульсного электронного пучка при его формировании и выводе из диодной камеры ускорителя.....	72
3.6.1. Анализ потерь тока электронного пучка при выводе из диодной камеры...	73
3.6.2. Анализ потерь тока в диодной камере.....	75
3.6.3. Баланс энергии в диодном узле ускорителя.....	80

3.7.	Исследование планарного диода в режиме ограничения эмиссии.....	82
3.8.	Исследование пространственного распределения плотности энергии сильноточного импульсного электронного пучка.....	85
3.9.	Выводы.....	87
Глава 4. Исследование цепных химических процессов при внешнем воздействии..		89
4.1.	Исследование цепного процесса окисления водорода при воздействии импульсного электронного пучка.....	89
4.1.1.	Исследование периода индукции воспламенения смеси при внешнем воздействии на кислород-водородную смесь.....	89
4.1.2.	Исследование смещения пределов воспламенения стехиометрической кислород-водородной смеси при внешнем воздействии.....	97
4.1.3.	Исследование колебательного характера воспламенения смеси $2\text{H}_2+\text{O}_2$ при инициировании импульсным электронным пучком.....	101
4.1.4.	Исследование выгорания стехиометрической кислородоводородной смеси..	107
4.1.5.	Исследование конденсации паров воды.....	108
4.2.	Радиационно-термический крекинг метана.....	110
4.3.	Исследование цепного процесса окисления метана при внешнем воздействии.....	113
4.4.	Разложение фторидных соединений.....	120
4.4.1.	Разложение гексафторида серы в смеси с азотом.....	121
4.4.2.	Разложение гексафторида серы в смеси с водородом.....	124
4.4.3.	Исследование разложения гексафторида вольфрама в плазме импульсного электронного пучка.....	127
4.5.	Разложение тетрахлорида кремния.....	130
4.6.	Синтез оксидов азота.....	133
4.7.	Заключение.....	135
Глава 5. Неравновесный плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов.....		136
5.1.	Методы синтеза и сравнение основных свойств нанодисперсного порошка TiO_2	136
5.2.	Методы синтеза нанодисперсного диоксида кремния.....	142
5.3.	Синтез нанодисперсного диоксида кремния в низкотемпературной плазме ..	145
5.3.1	Разложение тетрахлорида кремния в смеси с водородом.....	145
5.3.2.	Разложение тетрахлорида кремния в смеси с кислородом и водородом.....	147
5.3.3.	Химический и структурный состав синтезированного диоксида кремния....	148
5.3.4.	Распределение наночастиц диоксида кремния по размерам в зависимости от режима плазмохимического синтеза.....	150
5.3.5.	ИК-спектроскопия нанодисперсного диоксида кремния.....	155
5.4.	Синтез нанодисперсного диоксида титана при воздействии импульсного электронного пучка.....	156

5.4.1.	Основные химические реакции и баланс энергии процесса синтеза TiO_2	157
5.4.2.	Температурный режим синтеза нанодисперсных оксидов.....	158
5.4.3.	Геометрический размер наночастиц TiO_2	158
5.4.4.	Рентгенофазовый и химический анализ диоксида титана.....	159
5.4.5.	Морфология частиц нанодисперсного диоксида титана.....	161
5.4.6.	ИК-спектрометрия нанодисперсного TiO_2	162
5.5.	Плазмохимический синтез композиционных нанодисперсных оксидов.....	164
5.5.1.	Методы синтеза композиционных нанодисперсных оксидов $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$	164
5.5.2.	Синтез композиционных оксидов $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ при воздействии импульсного электронного пучка	167
5.5.3.	Химический состав синтезированного композиционного оксида.	168
5.5.4.	Рентгенофазовый анализ и ИК-спектрометрия $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$	170
5.5.5.	Синтез композиционных оксидов Si-C-O _x	174
	Заключение	177
	Список литературы	182

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

За последние 30-40 лет в России и за рубежом выполнено много исследований, посвященных применению низкотемпературной плазмы для проведения газофазных химических процессов. При формировании низкотемпературной плазмы импульсным электронным пучком, в отличие от многих других методов, в ряде случаев обнаружено значительное снижение энергозатрат на конверсию газофазных соединений. Анализ экспери-

ментальных работ, посвященных разложению примесей различных соединений (NO , NO_2 , SO_2 , CO , CS_2 и др.) в воздухе импульсным электронным пучком показал, что энергозатраты электронного пучка на разложение одной молекулы газа ниже ее энергии диссоциации. Это обусловлено тем, что при воздействии пучка формируются условия, благоприятные для протекания цепных процессов [1]. При низкой температуре, 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 градусов 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 газа или энергия экзотермических химических реакций цепного процесса (например, реакции окисления или полимеризации). Важно отметить, что проведение химического процесса при температуре ниже равновесной позволяет синтезировать соединения, неустойчивые при более высоких температурах или селективность синтеза которых при высоких температурах низка. Снижение температуры цепного химического процесса при радиационном воздействии аналогично каталитическому эффекту. Но цепной процесс может протекать полностью в газовой фазе, что значительно увеличивает скорость реакции по сравнению с гетерофазным каталитическим процессом. Высокую скорость реакции, необходимую для промышленных технологий, обеспечивают разветвленные цепные процессы. Но их существенный недостаток связан с взрывным протеканием процесса, что значительно повышает производственную опасность. Данный недостаток устраняется инициированием цепного процесса вне области самовоспламенения при внешнем воздействии.

Перечисленные особенности протекания газофазных химических процессов в условиях воздействия плазмы импульсного электронного пучка показывают перспективность их применения в крупнотоннажном химическом производстве [2]. Большинство исследований цепных газофазных процессов, в том числе при внешнем воздействии, выполнено российскими учеными, и они являются продолжением работ лауреата Нобелевской премии Н.Н Семенова. В своей нобелевской речи он отмечал, что проникающее излучение найдет применение для инициирования цепных процессов.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения.

В первой главе диссертации выполнен литературный обзор экспериментальных работ, посвященных исследованию цепных плазмохимических процессов. Рассмотрены

результаты экспериментов по разложению промышленных газов (SO_2 , CS_2 , NO , NO_2), органических веществ (стирол и др.) при воздействии импульсного электронного пучка. Анализ показал, что во многих случаях энергозатраты электронного пучка на разложение одной молекулы газа ниже ее энергии диссоциации. Полученные результаты авторы работ объясняют с позиции организации цепных плазмохимических процессов под воздействием электронного пучка.

Переработка природного и попутного углеводородного газа является наиболее важной задачей современной химии газов. В последние годы интенсивно исследуется конверсия метана в различных видах разрядов (дуговой разряд постоянного и переменного тока, импульсный разряд атмосферного давления, стримерный и коронный разряды и др.), а также при воздействии непрерывного и импульсного электронного пучка. В первой главе рассмотрены также работы по плазменному пиролизу метана, плазмохимическому парциальному окислению метана, паровой и углекислотной конверсии метана в условиях газового разряда. Параметром, который наиболее важен для промышленного внедрения плазмохимической конверсии метана, являются энергозатраты на разложение метана. Показано, что только использование цепных процессов позволяет существенно снизить энергозатраты электрофизической установки на конверсию метана. В этом случае затраты энергии разряда на разложение метана не превышают 1 эВ/молек.

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

В третьей главе диссертации описана конструкция и результаты исследования параметров импульсного электронного ускорителя ТЭУ-500, специально разработанного для проведения плазмохимических процессов. Отличительной особенностью конструкции ускорителя является использование повышающего трансформатора, включенного между двойной формирующей линией (ДФЛ) и диодом. Насыщение сердечника трансформатора во время зарядки ДФЛ позволило значительно уменьшить амплитуду предимпульса и его влияние на работу диода без применения обостряющего разрядника. Выполненные исследования показали, что в случае предварительного размагничивания сердечника согласующего трансформатора форма импульса напряжения, формируемого наносекундным генератором (ДФЛ и трансформатор), близка к оптимальной, компенсирующей уменьшение импеданса диода за счет разлета взрывоэмиссионной плазмы. Это позволяет согласовать диод с генератором в течение формирования электронного пучка. Выполнены исследования процессов плазмообразования и основных характеристик электронного пучка, формируемого

импульсным электронным ускорителем (распределение плотности энергии по сечению пучка, спектр кинетической энергии электронов в импульсе, первеанс и импеданс диода).

В четвертой главе диссертации изложены результаты экспериментального исследования цепных процессов при внешнем воздействии. Первая часть главы посвящена исследованию основных параметров (период индукции, пределы воспламенения, степень выгорания и др.) цепного разветвленного процесса окисления водорода при инициировании воспламенения импульсным электронным пучком. Представлены результаты экспериментального исследования кинетики процесса окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом при воздействии импульсного электронного пучка на смесь в замкнутом стальном реакторе. Выполненные экспериментальные исследования показали, что импульсное воздействие электронным пучком приводит к снижению температурного предела воспламенения стехиометрической кислород-водородной смеси с 673 К до 300 К и снижение периода индукции с 100-200 мс до 2 - 3 мс.

В четвертой главе рассмотрены также особенности цепных процессов пиролиза и окисления метана при низком давлении в условиях воздействия оптическим и ионизирующим излучением. Приведены результаты исследований по разложению фторидных соединений (SF_6 , WF_6) и тетраоксида кремния в плазме импульсного электронного пучка.

В пятой главе диссертации рассмотрены основные закономерности процесса синтеза нанодисперсных оксидов кремния и титана (кинетика процесса, баланс энергии и др.) и основные характеристики синтезированных оксидов (геометрический размер, морфология частиц, кристаллическая структура и химический состав). Выполнены исследования влияния режима синтеза (парциальный состав исходной реакционной смеси газов, общее начальное давление и др.) на характеристики синтезируемых порошков. В неравновесном плазмохимическом процессе, иницируемом импульсным электронным пучком, из газофазной смеси кислорода, водорода и TiCl_4 получен кристаллический нанодисперсный TiO_2 . Полученные оксиды имеют однородный состав, а частицы - форму с огранкой без внутренних полостей. Изменение состава исходной смеси позволяет изменять кристаллическую структуру, форму и размер частиц синтезированного TiO_2 . Приведены результаты исследования процесса синтеза и свойств композиционного наноразмерного порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Исходная смесь содержит кислород, водород и смесь тетраоксида титана и тетраоксида кремния. Приведены результаты исследования влияния режима синтеза на распределение частиц по размеру и величину среднечислового размера порошка. Выполнен рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ порошков. Показано, что процесс синтеза носит объемный характер. Выполнен расчет затрат энергии

электрофизической установки на синтез нанопорошка. Использование цепных плазмохимических процессов для синтеза нанодисперсных оксидов является новым методом получения порошков с размером частиц менее 100 нм. Его отличительной особенностью является существенное снижение температуры синтеза частиц с кристаллической структурой.

В заключении сформулированы основные результаты выполненных исследований, обосновывается их достоверность и апробация, отмечается личный вклад автора.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. При воздействии импульсного электронного пучка с параметрами: энергия электронов 450-500 кэВ, плотность тока пучка 0.2-0.4 кА/см², длительность импульса на полувывоте 60 нс, происходит смещение предела воспламенения стехиометрической кислородоводородной смеси с 673 К до 300 К и снижение периода индукции с 100-200 мс до 2 - 3 мс.

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

3. Разработан новый метод синтеза нанодисперсных оксидов металлов, в том числе композиционных, при воздействии импульсного электронного пучка (450-500 кэВ, 5-7 кА, 60 нс) на газофазную смесь кислорода, водорода и галогенида металла, отличающийся низкими энергозатратами и низкой температурой синтеза частиц с кристаллической структурой. Синтез оксидов реализуется в цепном плазмохимическом процессе.

4. Разработан акустический метод измерения степени конверсии газофазных соединений, позволяющий селективно контролировать фазовый переход. В реакции пиролиза разработанный метод позволяет с точностью до 0.1% определять степень разложения метана на водород и углерод. Измерение частоты акустических волн проводится с помощью пьезодатчика, время измерения и обработки сигнала не превышает 0.2 с.

5. Установлено снижение амплитуды предимпульса с 45 кВ до 10-15 кВ (при амплитуде основного импульса 450-500 кВ) при принудительном размагничивании сердечника автотрансформатора электронного ускорителя в течение зарядки двойной формирующей линии. Обеспечен ресурс работы более 10⁴ импульсов при выводе электронного пучка с плотностью тока 0.2-0.4 кА/см² и импульсной мощностью 2-3 ГВт из области генерации в плазмохимический реактор при эффективности преобразования энергии, подводимой к диоду, в кинетическую энергию электронов более 90%.

Научно-практическая значимость работы заключается в том, что:

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

Разработана конструкция, исследован и оптимизирован режим работы импульсного сильноточного электронного ускорителя, обеспечивающий формирование электронного пучка с требуемыми параметрами (плотность тока 0.2-0.4 кА/см², импульсная мощность 2-3 ГВт, площадь сечения пучка более 15 см²).

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

ГЛАВА 1. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ ИМПУЛЬСНЫМ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).

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 химических 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 стадией процесса – диссоциации частично компенсируются тепловым эффектом последующих экзотермических реакций. Это приводит к 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.

1.1. Окисление двуокиси серы SO₂ в дымовых газах.

Проблема утилизации больших объемов промышленных выбросов, в первую очередь выбросов тепловых электростанций, интенсифицировала исследования по разложению диоксида серы под действием пучков электронов. В [3] показано, что при определенных значениях плотности тока электронного пучка окисление диоксида серы может происходить с энергозатратами менее 1 эВ/молек. в результате цепного процесса с ион-молекулярными реакциями продолжения цепи. Эксперименты были выполнены для газовой смеси 1% SO₂ +

3.4% H₂O + 19.6% O₂ + 76% N₂, полное давление смеси 740 Тор, температура смеси $T = 298$ К. Был использован импульсный электронный пучок длительностью 300 нс. Плотность тока пучка изменялась от 0.015 до 10 А/см².

Дальнейшее развитие экспериментальных исследований цепных плазмохимических процессов в плазме, создаваемой импульсными пучками электронов, было предпринято группой Ю.Н. Новоселова в Институте электрофизики УрО РАН. В работах [4, 5] представлены результаты комплексных экспериментальных исследований воздействия импульсных пучков электронов на смеси, моделирующие дымовые газы. В частности, рассмотрено влияние параметров пучка электронов, внешнего электрического поля и состава облучаемого газа на процесс его очистки от SO₂. Показано существование оптимальных значений плотности тока электронного пучка, длительности его импульса и напряженности внешнего электрического поля, при которых энергетические затраты на удаление одной молекулы SO₂ минимальны. Определена граница разделения цепного и радикального механизмов очистки по концентрации SO₂. В экспериментах использовались несколько ускорителей с широким набором параметров пучков электронов как по плотности тока, так и по длительности импульсов, состав исследуемых смесей варьировался в следующих пределах: (75-90)% N₂ + (10 -20)% O₂ + (0.1-5)% H₂O + (0.1-1)% SO₂.

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

Инициирование цепного процесса низкоэнергетичными электронами:



Развитие цепного процесса:



Освободившийся в реакции (9) электрон, который несет выделившуюся в этой реакции энергию, совместно с термолизованными электронами пучка может принять участие в реакциях трехчастичного прилипания (1), замкнув цепь плазмохимических реакций.

Носителем цепи в этой модели является электрон. Конечный продукт H_2SO_4 может быть удален из дымовых газов при добавлении аммиака с образованием соли аммония.

При радиационном разложении различных соединений величина радиационно-химического выхода продуктов слабо зависит от кинетической энергии электронов и составляет несколько молекул на 100 эВ [6]. Энергозатраты на разложение исходной молекулы соответственно равны 20-40 эВ. Если при воздействии импульсного электронного пучка механизм радиолиза диоксида серы был бы тем же, что и при радиолизе непрерывным пучком, то увеличение длительности импульса (или плотности тока) должно привести к увеличению степени очистки. Энергозатраты на разложение SO_2 при этом не должны меняться. Зависимость энергозатрат от длительности импульса представлена на рис. 1 [4].

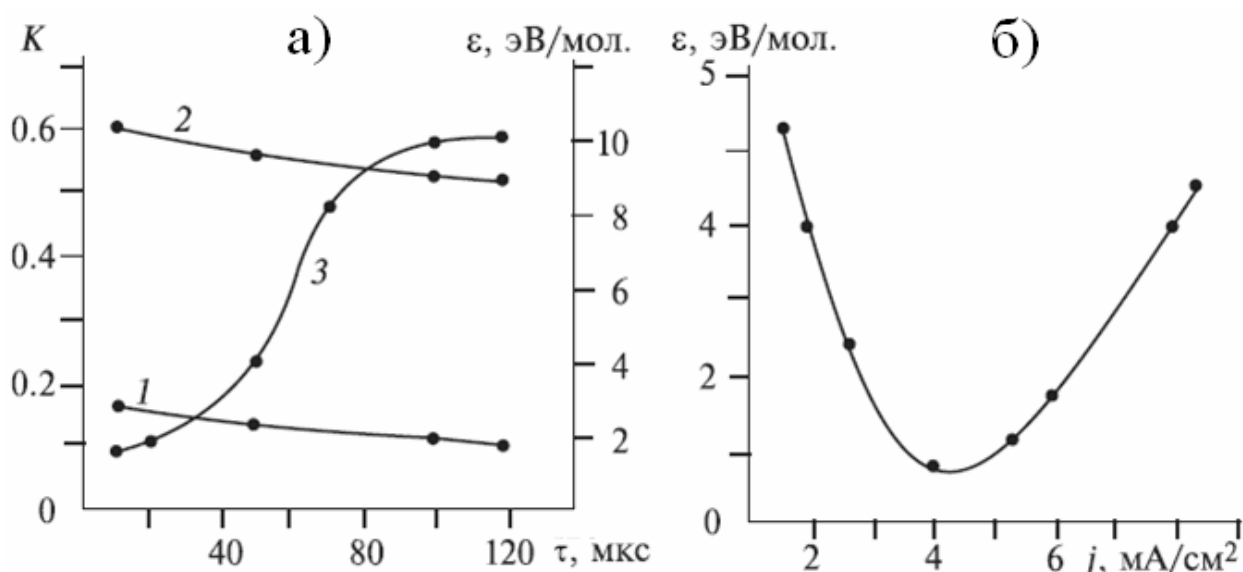


Рис. 1. Влияние длительности импульса (а) и плотности тока (б) пучка на степень очистки K (1, 2) и затраты энергии ϵ (3). Содержание SO_2 : 1 – 0.1%, 2 – 1%.

Минимальное значение энергозатрат (~ 1.5 эВ/молек.) наблюдается при $\tau = 10$ мкс. Увеличение длительности импульса более 90 мкс приводит к возрастанию энергозатрат до 8-10 эВ/молек., близкой к наблюдаемой в экспериментах с непрерывными электронными пучками. Зависимость параметров K и ϵ от длительности импульса электронного пучка обусловлена протеканием в ионизованном газе конкурирующих процессов. Полезными с точки зрения удаления окислов серы являются реакции (4)-(6), которые инициируются отрицательными ионами $(\text{O}_2)^-$. Однако эти ионы, так же как и образующийся в реакции (6) ион $(\text{O}_3)^-$, могут вступать и в другие реакции, в частности ион-ионной рекомбинации с положительными ионами $(\text{O}_2)^+$ и $(\text{N}_2)^+$. Оценки показывают, что в условиях экспериментов [4, 5] характерное время рекомбинации с участием $(\text{O}_2)^-$ составляет 10-20 мкс. При больших временах убыль ионов O_2 резко возрастает. Авторы отмечают, что применение пучков, длительность импульса которых превышает это характерное время, приводит к

непродуктивным потерям ионов $(O_2)^-$, что снижает вероятность возникновения цепного механизма. Затраты энергии на разложение SO_2 при изменении плотности тока также существенно меняются (см. рис. 1). Вид зависимости энергозатрат от плотности тока имеет ярко выраженный минимум. При оптимальной плотности тока $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ и добавлении в смесь 5% паров воды затраты энергии составляют 0.7 эВ/молекулу.

Авторы предполагают, что при оптимальной плотности тока пучка реализуется максимальная длина цепи реакций, когда освободившийся в реакции (9) электрон участвует в процессе окисления SO_2 несколько раз. В области малых плотностей тока удаление SO_2 происходит в основном по радикальному механизму, поскольку концентрация электронов в газе мала и соответственно мала концентрация ионов $(O_2)^-$. Вероятность реализации механизма (1)-(6) низка. При плотности тока выше оптимальной реакции (1)-(6) протекают при избытке электронов, идут процессы разрушения ионов $(O_2)^-$ в конкурирующих процессах, в частности отрыв электрона от $(O_2)^-$ электронным ударом.

Исследования конверсии диоксида серы при наложении электрического поля на область взаимодействия импульсного электронного пучка со смесью газов, то есть при зажигании несамостоятельного разряда, показали [4, 5], что уже при слабых напряженностях поля величина энергозатрат на конверсию значительно снижается. В отсутствие электрического поля при используемой в описываемых опытах плотности тока и длительности импульса тока пучка затраты энергии составляли 4.2 эВ/молек. С увеличением напряженности поля E величина ϵ снижается и при 20 -120 В/см составляет 1.5-2.0 эВ/молек. Дальнейшее увеличение напряженности электрического поля вызывает рост ϵ , и при $E > 1000 \text{ В/см}$ затраты энергии превышают 20 эВ/молек. Характерно, что в оптимальном диапазоне напряженности поля увеличение энергии, вкладываемой в газ за счет зажигания несамостоятельного разряда, не превышает 4%, а величина ϵ снижается более чем в 2 раза.

В смеси (75-90)% N_2 +10% O_2 +5% H_2O +(0.1-1)% SO_2 исследовалось влияние на эффективность очистки содержания примеси SO_2 . Получено, что зависимости η и ϵ имеют нелинейный характер [4, 5]. Затраты энергии ϵ снижаются при увеличении концентрации SO_2 . При низких концентрациях значение $\epsilon \sim 10-14 \text{ эВ/молек.}$, что характерно и для непрерывных электронных пучков с малой плотностью тока. Вероятно, в этом случае осуществляется нецепной механизм окисления SO_2 . Расчеты и эксперименты свидетельствуют [4, 5], что протеканию реакций окисления SO_2 по радикальному нецепному механизму соответствует минимальное значение энергозатрат 10-12 эВ/молек. Наблюдаемые значения при $[SO_2]_0 > 0.1\%$ ниже этого уровня, что указывает на реализацию цепного механизма. Наложение внешнего поля приводит к дополнительному снижению затрат энергии.

Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что при изменении содержания SO_2 в воздухе от 0.01 до 0.1% основным механизмом очистки является нецепной радикальный. При повышении процентного содержания SO_2 реализуется цепной механизм. С ростом $[\text{SO}_2]_0$ увеличивается скорость реакции (1), а также реакций (4)-(6), что приводит к более эффективному использованию электронов пучка в реакциях окисления SO_2 .

В работе [7] приведены результаты процесса удаления SO_2 при обработке газовой смеси несамостоятельным объемным разрядом, поддерживаемым микросекундным электронным пучком. Обнаружено смещение оптимальной величины напряженности электрического поля, соответствующей минимальным энергозатратам на очистку, в область более сильных полей (от 30 В/см до 100 В/см) при снижении начальной концентрации SO_2 от 1% до 0.01%. Для объяснения полученного результата проведен дальнейший анализ и конкретизация механизма окисления SO_2 , рассмотренного в [4].

В работах [7, 8] приведены результаты экспериментальных исследований влияния добавок оксида азота на конверсию оксидов серы в ионизированной газовой смеси, моделирующей состав отходящих газов тепловых электростанций. Эксперименты выполнялись на установке, созданной на основе импульсного ускорителя электронов с плазменным катодом. В отсутствие оксидов азота в ионизированной импульсным электронным пучком смеси реализуется цепной механизм удаления диоксида серы, связанный с образованием ионов $(\text{SO}_2)^-$. Наличие в газовой смеси оксидов азота приводит к развитию конкурирующей реакции перезарядки, которая уменьшает вероятность участия 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.

1.2. 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 [9] приведены результаты экспериментов по удалению молекул NO и NO_2 из модельной смеси, облучаемой импульсным электронным пучком микросекундной длительности. Исследовались характеристики процесса очистки воздушной смеси от примеси в зависимости от ее концентрации. Использовался ускоритель электронов с длительностью импульса 40 мкс, энергией электронов 250-300 кэВ и максимальной плотностью тока 1 мА/см². Облучению подвергалась модельная смесь, содержащая 10% кислорода, до 87% азота, 3% паров воды и оксидов азота от 0.05 до 0.6%. Получено, что при

малых концентрациях NO величина энергозатрат значительна и для $[NO]_0 \sim 0.1\%$ затраты энергии составляют ~ 50 эВ/молек. Увеличение $[NO]_0$ приводит к снижению энергозатрат. При начальной концентрации монооксида азота 0.55% величина ϵ снижается до 2 эВ/молек. Для сравнения можно указать, что энергия диссоциации молекулы NO равна 6.5 эВ, энергия диссоциации молекулярного кислорода - 5.12 эВ [10]. Это указывает на реализацию цепного механизма разложения NO.

В [11, 12, 13] приведены результаты экспериментальных исследований влияния плотности тока и длительности импульса на процесс удаления оксидов азота. Энергия электронов пучка равна 280-300 кэВ, плотность тока пучка могла изменяться от 0.2 до 1.2 mA/cm^2 , длительность импульса (на полувысоте) - от 32 до 90 мкс. Облучению подвергались газовые смеси с соотношением основных компонент $[N_2]: [O_2] \approx 90 : 10$ и примесью NO_x .

Результаты измерений величины энергозатрат при плотности тока, равной 0.7 mA/cm^2 , и различной длительности импульса электронного пучка, которым облучалась исследуемая смесь, представлены на рис. 2а.

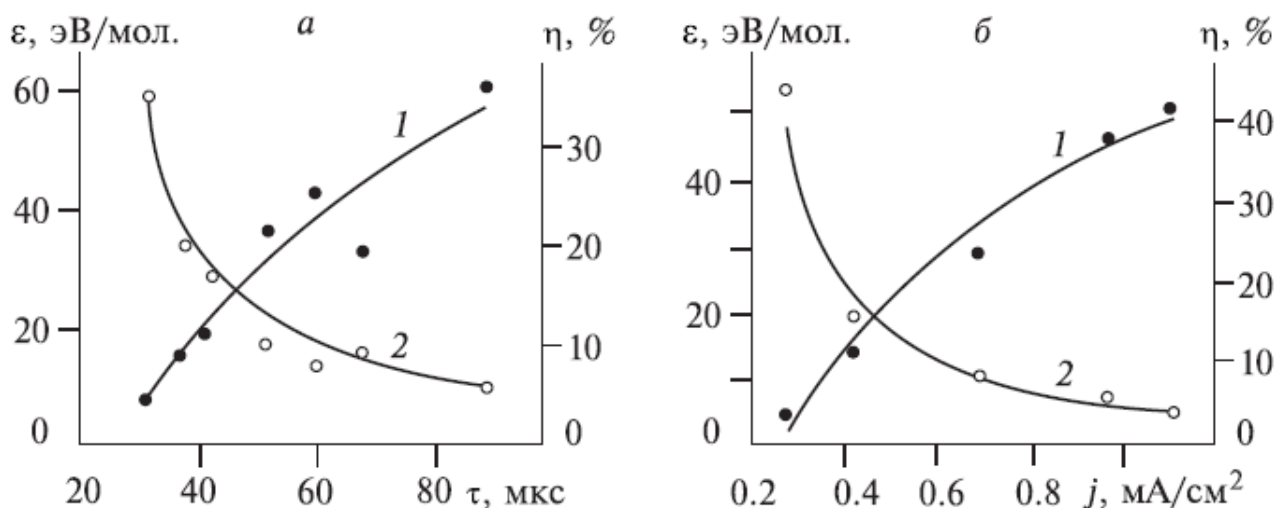


Рис. 2. Влияние длительности электронного пучка (а) и плотности тока (б) на величину затрат энергии ϵ (1) и степень очистки η (2) при концентрации оксидов азота 0.1%.

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. 2б). Зависимости на рис. 2б получены при одинаковой длительности пучка, равной 32 мкс. Минимальные значения затрат энергии на разложение в этих опытах составляли величину 3–4 эВ на одну молекулу и соответствовали минимальным значениям длительности импульса и плотности тока электронного пучка, которые можно было реализовать на используемой в опытах установке. Аналогично экспериментам по разложению примеси SO_2 в воздухе, снижение степени очистки и рост энергозатрат при увеличении поглощенной дозы (при увеличении

длительности импульса или плотности тока), а также низкие энергозатраты указывают на реализацию нового механизма разложения примеси.

Авторы [11, 12] 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 [12] 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 [14] представлены результаты исследования разложения окислов азота импульсным электронным пучком 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. Исходная смесь $\text{N}_2 + 0.02\% \text{NO}_x$. Для смеси окислов азота с азотом энергозатраты на разложение составили 0.4 мкмоль/Дж (26 эВ/молек.) при степени конверсии 40%. В случае использования покрытия из TiO_2 на стенках реактора эффективность разложения оксидов азота возросла. Для смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{NO}_x$ энергозатраты электронного пучка снизились до 0.925 мкмоль/Дж (10.8 эВ/молек.) при степени конверсии 25% и 0.71 мкмоль/Дж при 96%. При отсутствии катализатора для смеси $\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{NO}_x$ энергозатраты электронного пучка на разложение окислов азота равнялись 0.15-0.2 мкмоль/Дж. Энергозатраты на удаление NO_x , полученные в работе [14], были близки к значениям, полученным при удалении NO_x непрерывным пучком [4] и значительно выше, чем для импульсного электронного пучка большей длительности [9, 11, 12]. Это указывает на важность для удаления оксидов азота оптимальной длительности импульса электронного пучка. Характер зависимости эффективности удаления NO аналогичен результатам, полученным при разложении SO_2 и NO импульсным электронным пучком с большой энергией в импульсе.

В [8] показано, что добавление оксида серы снижает эффективность разложения NO импульсным электронным пучком. В работе [15] представлены результаты исследования разложения NO импульсным электронным пучком (8 МВ, 5 кА, 30 нс). Исходная смесь 0.01 - 0.1% $\text{NO} + \text{N}_2$. Основные продукты разложения - азот и кислород, диоксид азота зарегистрирован в продуктах радиолиза в незначительном количестве. Результаты исследования разложения NO_x в коронном разряде постоянного тока (dc corona discharge) представлены в [16]. Энергозатраты на разложение оксидов азота в этих экспериментах составили 620 эВ/молек. при степени конверсии 66%.

В [17] 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. При температуре смеси 150-200 °С и энергозатрате 100 кДж/м³ степень конверсии составила 60%, что соответствует энергозатратам плазменной энергии на окисление монооксида азота 70 эВ/молек. 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 [18] представлены результаты исследования конверсии NO в плазме дугового разряда (50 Гц, 1-10 кВ). Исходная смесь N₂+NO атмосферного давления. Авторы отмечают, что в продуктах конверсии NO содержание NO₂ незначительно, поэтому убыль монооксида азота происходит в реакции $N + NO \rightleftharpoons N_2 + O$. При энергозатрате разряда 800 Дж/л получено разложение 0.06% NO, что соответствует энергозатратам на конверсию более 3000 эВ/молек.

В [19] описаны опыты по конверсии NO в импульсном разряде (40 кВ, 50 нс, зазор 1 см) с фотопреципитацией (photo-triggered pulsed discharge). Исходная смесь газов NO+N₂ при давлении смеси 0.46 атм. При энергозатрате 92 Дж/л в реакторе объемом 50 см³ при давлении смеси 0.46 атм получено разложение 0.6% NO, что соответствует энергозатратам разряда на разложение NO 70 эВ/молек. При добавлении 2% H₂O в исходную смесь степень конверсии монооксида азота сократилась и энергозатраты возросли до 140 эВ/молек. Продукты разложения - кислород и азот.

В [20] для разложения монооксида азота применялся барьерный разряд (15 кВ, 20 мА, 60 Гц). Исходная смесь газов - сухой воздух и 0.02% NO. При мощности разряда 6 Вт концентрация NO уменьшилась с 0.2% до 0.022%, что при скорости потока смеси газов 8.7 л/мин соответствует энергозатратам на разложение монооксида азота 470 эВ/молек. 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. Энергозатраты на разложение NO при этом сильно зависят от величины мощности поглощенной дозы (длительность импульса, плотность тока). Полученные экспериментальные данные указывают на реализацию другого (по сравнению с непрерывным радиолизом) механизма конверсии. 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, что очень важно для экологии.

1.3. Конверсия сероуглерода CS_2 в атмосферном воздухе.

Цепной механизм протекания реакций обнаружен группой Ю.Н.Новоселова при исследовании разложения сероуглерода под действием импульсного электронного пучка и в несамостоятельном объемном разряде, инициируемом электронным пучком. В [21, 22, 23, 24] приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований процессов воздействия импульсных электронных пучков нано - и микросекундной длительности на азотно-кислородную смесь атмосферного давления с примесью сероуглерода. Обнаружены два режима конверсии примеси, зависящие от типа используемого пучка и отличающиеся как механизмом, так и конечными продуктами. Экспериментально исследовано влияние на конверсию внешнего электрического поля.

Все эксперименты выполнялись в модельных газовых смесях на основе азота и кислорода. При этом содержание азота изменялось от 89 до 99%, кислорода - от 0.1 до 10%. Содержание исследуемой примеси CS_2 изменялось от 0.005 до 1%. Для облучения модельных газовых смесей использовались два ускорителя электронов с разными параметрами. Для формирования наносекундных импульсов использовался малогабаритный ускоритель РАДАН. Генерируемый им пучок электронов имел параметры: энергия электронов 180 кВ, длительность импульса на полувывоте 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. В микросекундном диапазоне времени использовался ускоритель с плазменным катодом. Этот ускоритель 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 его концентрации от количества импульсов облучения. Минимальное значение затрат энергии было равно 0.8 эВ/молек., что существенно меньше энергии диссоциации молекулы сероуглерода, равной 7.6 эВ. Исследован также процесс конверсии CS_2 в несамостоятельном объемном разряде, инициируемом наносекундным пучком. На рис. 3а представлена зависимость величины затрат энергии от напряженности поля в столбе объемного разряда. Получено, что в интервале напряженности электрического поля от 0 до 1.5 кВ/см значение энергозатрат изменяется незначительно и находится в пределах 0.6 - 0.9 эВ/молек. Это значительно ниже энергии диссоциации как сероуглерода, так и кислорода.

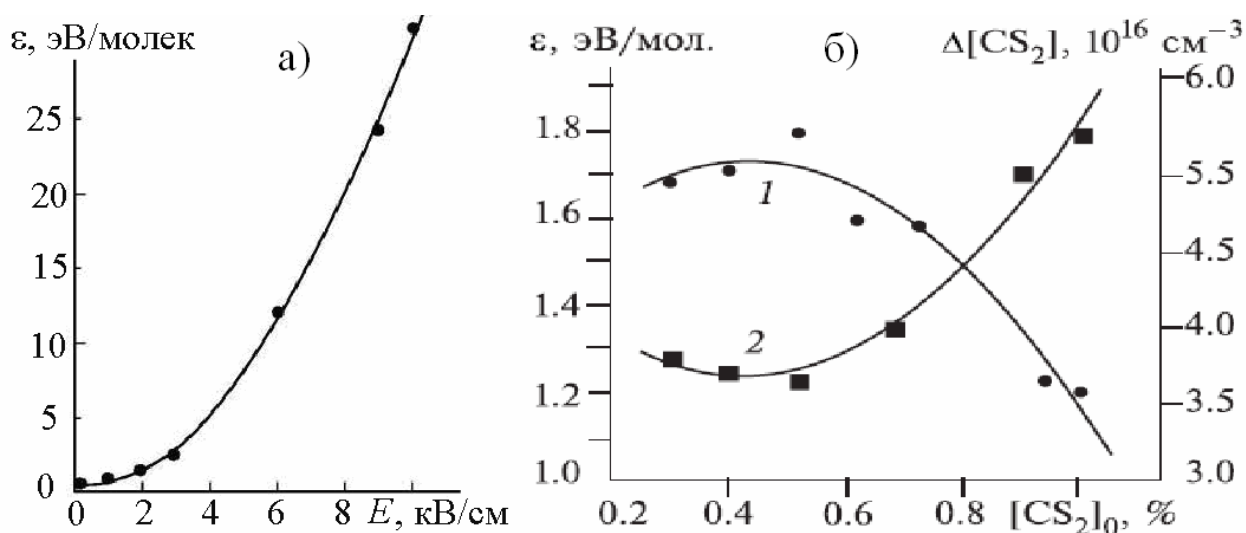


Рис. 3. а) зависимость затрат энергии на удаление одной молекулы примеси от напряженности поля E в столбе несамостоятельного разряда, инициируемого наносекундным пучком электронов,

б) 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.

Увеличение напряженности поля приводит к значительному росту затрат энергии, величина которых при $E > 10$ кВ/см превышает 35 эВ/молек. Низкие значения затрат энергии на конверсию одной молекулы указывают на возможность осуществления цепного процесса.

В режиме облучения смеси слабotoчным пучком микросекундной длительности также зафиксировано линейное снижение концентрации CS_2 с ростом числа импульсов облучения. Зависимости количества удаленных молекул и затрат энергии от начальной концентрации CS_2 показаны на рис. 3б. В интервале начальных концентраций $[\text{CS}_2]_0 = 0.3 - 1\%$ затраты энергии на конверсию сероуглерода составляют 1.8 - 1.2 эВ/молек.

В опытах было показано, что при сравнимых величинах удельной энергии, вводимой в газ пучком электронов, режимы облучения существенно различаются конечными продуктами конверсии CS_2 . При облучении сильноточным пучком электронов наносекундной длительности в качестве основных продуктов зафиксированы оксиды серы и углерода. После обработки исходной смеси электронным пучком малой плотности тока и микросекундной длительности в плазмохимическом реакторе обнаружены твердая фаза, а также вязкая жидкость. Анализ показал, что эти вещества соответствуют общему 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 наработанного в реакциях (16), (17) количества радикалов O достаточно для запуска цепного механизма (11) - (15). При снижении концентрации CS_2 ниже критической цепной механизм прерывается, атомарный кислород перестает нарабатываться в реакциях (14), (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 было зафиксировано в экспериментах. Присутствие в смеси азота приводит к потере радикалов O в реакциях синтеза оксидов азота:



здесь $\text{N}_2(v)$ – колебательно возбужденные молекулы азота.

Другой механизм конверсии сероуглерода реализуется при возбуждении смеси $\text{N}_2 - \text{O}_2 - \text{CS}_2$ слаботочным пучком электронов микросекундной длительности. В этом случае пучок не обладает достаточной интенсивностью и плотность электронов плазмы здесь на два порядка ниже. Концентрация создаваемых слаботочным пучком заряженных частиц мала и соизмерима с концентрацией свободных радикалов O . При этом цепной механизм не возникает, хотя окисление и происходит: по расчетам концентрация SO_2 оказывается на три порядка меньше, чем в сильноточном режиме облучения. В случае слаботочного пучка электронов потери ионов за счет электрон-ионной рекомбинации резко снижаются и в плазме создаются благоприятные условия для конверсии CS_2 через образование кластерных ионов. Концентрация таких ионов составляет величину $[\text{A}^\pm] \sim 10^3 \text{ см}^{-3}$. Снижение концентрации CS_2 происходит в быстрых реакциях образования кластеров типа $\text{A}^\pm(\text{CS}_2)$, с последующей полимеризацией сероуглерода и образованием молекул $(-\text{CS}-)_n$. Скорость этих процессов значительно выше скорости реакций с участием свободных радикалов O . Было установлено, что кластерными ионами в рассматриваемых экспериментах являются отрицательные ионы O_2^- , скорость образования которых почти полностью контролируется процессом трехчастичного прилипания электронов к молекулярному кислороду.

При зажигании объемного разряда, инициируемого электронным пучком наносекундной длительности, влияние напряженности электрического поля проявляется в монотонном снижении количества конвертированных молекул $\Delta[\text{CS}_2]$, что приводит к увеличению затрат энергии. Основной причиной уменьшения $\Delta[\text{CS}_2]$ является ускорение потери атомарного кислорода в реакции (18), поскольку с ростом напряженности электрического поля в разряде увеличивается скорость колебательного возбуждения азота в реакции: $e + \text{N}_2 \rightarrow e + \text{N}_2(v)$.

Более сложный характер влияния электрического поля обнаруживается в разряде, поддерживаемом слабым электронным пучком [25]. На рис. 4 точками показана зависимость количества удаленных молекул CS_2 от напряженности электрического поля.

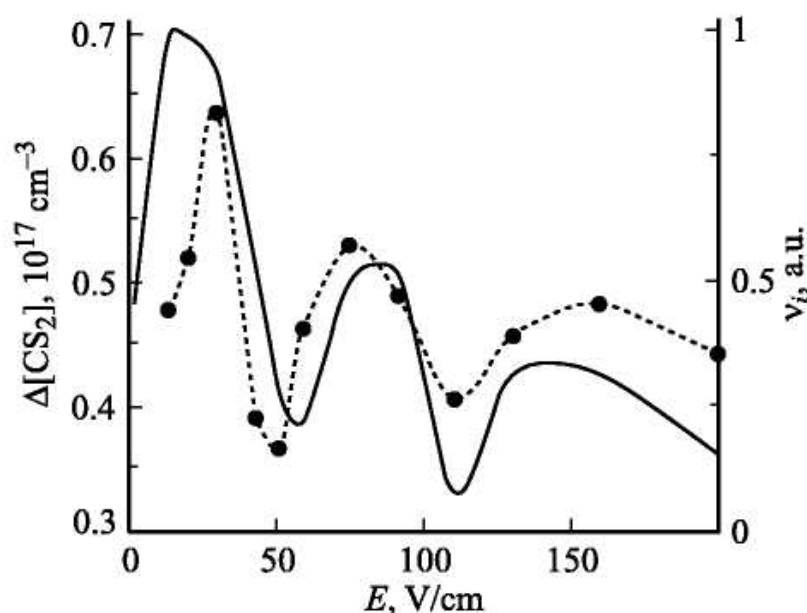


Рис. 4. Зависимость количества молекул сероуглерода $\Delta[\text{CS}_2]$, удаленных за 30 импульсов пучка электронов микросекундной длительности (точки) и расчетная зависимость скорости v_i генерации отрицательных ионов $(\text{O}_2)^-$ (сплошная кривая) от напряженности электрического поля в несамостоятельном разряде.

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. 4 сплошной линией. Видно, что существует корреляция между экспериментальными точками и расчетной скоростью трехчастичного прилипания v_i . Количественное сравнение с экспериментом по эффективности конверсии CS_2 провести не удалось из-за отсутствия необходимых данных по константам скоростей ионно-молекулярных реакций образования кластеров с участием O_2^- . Для анализа механизмов конверсии CS_2 была создана модель

плазмохимических процессов, инициируемых в импульсными пучками электронов в азотно-кислородной смеси с примесью сероуглерода [26].

1.4. Разложение органических соединений.

Группой Ю.Н.Новоселова были выполнены исследования по разложению некоторых органических соединений в плазме, создаваемой импульсным пучком электронов. В работах [27, 28] представлены результаты экспериментов по удалению паров стирола из воздуха с помощью импульсного электронного пучка наносекундной длительности, а также несамостоятельного объемного разряда. В опытах использовались модельные смеси на основе азота и кислорода $N_2:O_2 = 80:20$ при атмосферном давлении и комнатной температуре, концентрация паров стирола изменялась от 0.005 до 0.1%.

Экспериментально получено, что под действием импульсного электронного пучка происходит эффективное разложение стирола. Энергозатраты на разложение стирола уменьшались от 10 до 2 эВ/молек. 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. При напряженности 0.5 кВ/см наблюдается минимум затрат энергии. Конечным продуктом конверсии паров стирола является полистирол, зафиксированный в опытах в виде тонкой пленки, покрывающей стенки газовой камеры. В незначительных количествах зарегистрирован также продукт окисления стирола - бензальдегид. 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 [29]. Для проведения исследований использовался разряд с длительностью импульса напряжения на полувысоте 60 нс, амплитудой тока 100-120 А и напряжения 70-100 кВ. В опытах использовались модельные смеси на основе азота и кислорода ($N_2:O_2 = 80:20$) при атмосферном давлении и комнатной температуре, концентрация паров стирола изменялась от 0.01 до 0.6%. Получено, что энергозатраты коронного разряда на разложение стирола превышали 370 эВ/молек.

Результаты исследования разложения паров метилметакрилата (ММА) в смесях азота с кислородом под действием импульсного пучка электронов представлены в [30]. В качестве источника быстрых электронов использовался наносекундный ускоритель РАДАН. Для смеси паров ММА с азотом и кислородом ($N_2:O_2 = 80:20$) при одинаковой величине введенной в газ энергии 2 Дж/л в области повышенной концентрации ($C_0=0.09\%$) энергозатраты электронного пучка составили около 1.8 эВ/молек. При уменьшении начальной концентрации до 0.02% затраты энергии возросли до 5 эВ/молек. Авторы

отмечают высокую эффективность удаления ММА из загрязненного воздуха с помощью импульсного электронного пучка.

В [31] представлены результаты экспериментального исследования разложения малых количеств акролеина ($\text{CH}_2=\text{CHCOH}$) в воздухе, облучаемом импульсным электронным пучком. Для проведения опытов использовалась установка на основе ускорителя РАДАН. Показано, что уменьшение концентрации примеси в зависимости от введенной в газ энергии удовлетворительно описывается экспоненциальным законом. Получено эмпирическое выражение, позволяющее прогнозировать величину энергетических затрат при заданной начальной концентрации акролеина и требуемой степени очистки. При начальной концентрации акролеина 0.1% и степени очистки 80% значения энергозатрат электронного пучка на одну молекулу составили 2.9 эВ, что также ниже энергии разложения акролеина (3.9 эВ [10]). Важно отметить, что в исходной смеси содержалось всего 0.1% акролеина, а расчет выполнен из условия использования всей энергии пучка на его конверсию.

1.5. 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 [32]. В результате до 2 трлн. м^3 газа, а это уровень его современной мировой добычи, ежегодно поступает в земную кору, и затем частично теряется атмосферой. Это позволяет рассматривать природный газ как частично возобновляемый ресурс, что в корне меняет его положение как энергетического ресурса.

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.

1.5.1. Плазменный пиролиз метана.

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.

На настоящее время наиболее полно 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% [33]. Процесс синтеза протекает в равновесных условиях. В работе [33] показано, что в экспериментальных условиях (температура 2000 °С, степень конверсии метана 100%, селективность по ацетилену 98.5%) энергозатраты на проведение реакции (20) могут составлять 2 эВ/молек C_2H_2 , что является нижним пределом энергозатрат на пиролиз метана в равновесных условиях. Авторы [33] приводят обзор экспериментальных данных синтеза ацетилена из метана, полученных на других установках. При оптимизации режима конверсии метана в ацетилен в плазме дугового разряда постоянного тока получено [33], что энергозатраты на разложение метана составляют 4.2 эВ/молек.

С целью синтеза высокомолекулярных углеводородов при пиролизе метана было 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 др. При этом реализуется неравновесное возбуждение молекул метана, что может изменить характер протекающих химических процессов по сравнению с равновесным термическим разложением. В [34] представлен обзор работ по конверсии метана в разных видах разряда и экспериментальные данные для импульсного разряда. Скорость потока метана в экспериментах изменялась от 5 $\text{см}^3/\text{мин}$ до 27 $\text{см}^3/\text{мин}$. Основные продукты конверсии метана - водород, ацетилен, этилен и этан. Минимальные энергозатраты на конверсию метана составили 9.1 эВ/молек. при частоте следования импульсов 50 Гц.

Теоретическому анализу и экспериментальным исследованиям пиролиза метана в импульсном разряде посвящены работы [35, 36]. В [35] выполнены экспериментальные исследования пиролиза метана в двухострийном реакторе и коаксиальном цилиндрическом реакторе. Авторы отмечают, что в процессе разряда формируется импульсная корона и затем искровой пробой. Основной энергоклад в газ происходит на стадии искрового пробоа. Лучшие результаты получены в двухострийном реакторе. При эффективности конверсии метана 2.73 $\text{мкмоль}/\text{Дж}$ энергозатраты на разложение составили 3.8 эВ/молек. Эта величина близка к результатам, полученным при пиролизе метана в дуговом плазматроне [33]. Но степень конверсии метана составила 23.5% при селективности синтеза ацетилена 85%, что хуже результатов, приведенных в [33].

Исследования разложения метана в барьерном, коронном и искровом разрядах описаны в [37]. Энергозатраты на конверсию метана в барьерном разряде и коронном разряде были одинаковы и равны 52 эВ/молек. В искровом разряде энергозатраты на разложение метана были существенно меньше и составили 6.1 эВ/молек. В искровом разряде основным продуктом конверсии был ацетилен, а в барьерном и коронном разрядах синтезировался широкий набор углеводородов C_2 с низкой селективностью. Авторы отмечают, что температура в области искрового разряда, определенная методом оптической спектроскопии, не превышает 460К, поэтому разложение метана происходило в неравновесных условиях под действием электронного удара. Но высокие энергозатраты, значительно превышающие затраты энергии на пиролиз метана в дуговом разряде [33], указывают на то, что неравновесные условия, реализуемые в искровом разряде, не приводят к снижению затрат энергии на разложение метана.

Перспективным направлением управления газофазными химическими процессами является использование колебательного возбуждения исходных молекул [38]. В [39] представлены результаты разложения метана в смеси с азотом в плазме ВЧ-разряда (13.56 МГц). Основное внимание было уделено исследованию возможности использования колебательного возбуждения молекул N_2 в плазме разряда для неравновесного разложения метана. Авторы отмечают, что при содержании азота в смеси выше 80% эффективность разложения метана выше, чем для чистого метана. Для объяснения механизма синтеза HCN предложен цепной механизм с участием колебательно возбужденных молекул азота. Для смеси метана (50%) с азотом, мощности разряда 300 Вт степень конверсии составляет 70%. Это соответствует затратам энергии на конверсию метана $3.5 \cdot 10^3$ эВ/молек. При 10% концентрации метана в смеси, мощности 300 Вт и степени конверсии 90% удельные энергозатраты на разложение метана составляли 2700 эВ/молек. Столь большие значения затрат энергии на конверсию метана в плазме ВЧ-разряда указывают на низкую эффективность влияния колебательной неравновесности на разложение метана.

В [40] приведены результаты исследования конверсии метана в смеси с аргоном в плазме высокочастотного скользящего разряда (13.56 МГц, 20-60 Тор). Основными продуктами конверсии в этих опытах являлись предельные углеводороды C_2 , концентрация которых соотносилась как $[C_2H_2] > [C_2H_4] > [C_2H_6]$. При концентрации метана в исходной смеси 5% и степени конверсии 75.3%, затраты энергии на разложение метана составили 11.6 эВ/молек. При повышении давления до 60 Тор степень конверсии уменьшилась до 32.7%, при этом энергозатраты также уменьшились до 5.2 эВ/молек.

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 700–1100К метан обрабатывался в течение короткого времени импульсным микроволновым разрядом (частота 9 ГГц, мощность в импульсе до 100 кВт, длительность импульса 1 мкс, частота повторения импульсов 1 кГц), что вызывало резкое увеличение его степени конверсии. Было показано, что данный эффект не может быть объяснен термическим действием разряда и роль плазмы заключается в генерации активных частиц, ускоряющих процесс конверсии. На рис. 5 приведены экспериментальные зависимости степени конверсии метана в плазме СВЧ-разряда от температуры.

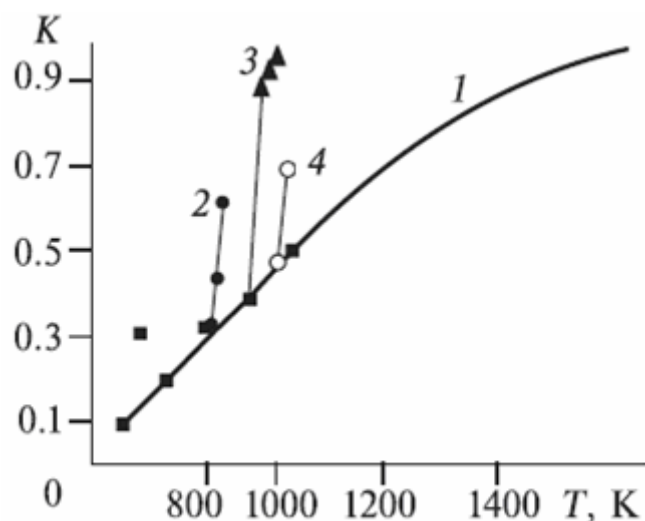


Рис. 5. Зависимость степени конверсии метана от температуры: 1 - разложение метана без воздействия плазмы; 2, 3, 4- воздействие плазмы на газ, предварительно нагретый до 750, 850 и 950К соответственно [41, 42].

Величина энергозатрат СВЧ-разряда на разложение метана приведена на рис. 6.

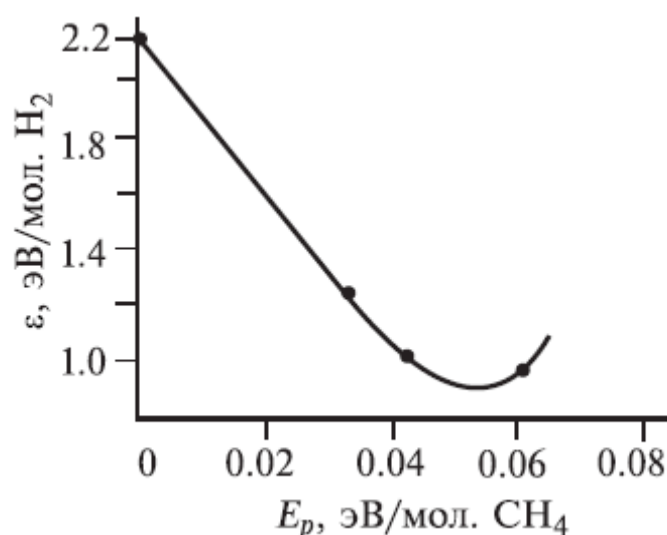


Рис. 6. Зависимость энергозатрат на получение молекулы водорода от вложенной плазменной энергии [41, 42].

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

В работах [43, 44, 45] рассмотрен способ ускорения цепного процесса пиролиза углеводородов путем введения активных радикалов -атомарного водорода в реакционную среду из плазменного источника - дугового плазмотрона (напряжение 30-70 В, ток 50-150 А, мощность, вложенная в газ-носитель 1.8-2 кВт). Давление в реакторе 9.3 кПа.

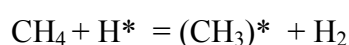
Показано, что при температуре в центральной области разряда 2300К основным процессом является разложение метана по реакции:



с последующей рекомбинацией радикалов в этилен по реакции:



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



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

При температуре, соответствующей периферии разряда (1730К), цепные механизмы играют большую роль. В данном случае цепной процесс конверсии метана в этилен также идет по реакциям (23). Скорость переработки метана этой цепью сопоставима со скоростью термического разложения метана в реакции (21). 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 $\text{CH}_4 + \text{H}^* \leftrightarrow (\text{CH}_3)^* + \text{H}_2$ 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. Авторы отмечают, что эффективность воздействия внешних радикалов на процесс пиролиза в значительной степени обусловлена тем, что процесс пиролиза идет по радикально-цепному механизму. Величина полных энергозатрат на разложение метана (на сажу и углеводороды C_2) уменьшилась (с учетом степени конверсии) при введении атомарного водорода с 15 эВ/молек. до 11 эВ/молек. При пиролизе в области высоких температур (малый расход метана) энергозатраты составили примерно 15 эВ/молек. при наличии атомов водорода и в случае их отсутствия. Величина снижения энергозатрат на конверсию метана при введении атомарного водорода примерно равна энергии диссоциации молекулы водорода, поэтому эффект неравновесности,

реализуемый при введении атомарного водорода в нагретый метан, не дал заметного выигрыша по энергозатратам на разложение метана.

В [46] приведены результаты исследования разложения метана и пропанобутановой смеси в барьерном разряде (35 кВ, 1.5 кГц, реактор коаксиальной конструкции). Конечные продукты конверсии - жидкие углеводороды и водород. Энергозатраты на разложение метана для разных режимов составили 12-33 эВ/молек.

Исследован радиолиз природных и модельных смесей газообразных алканов C_1-C_5 . Облучение проводили непрерывным электронным пучком с кинетической энергией электронов 400 кэВ при избыточном давлении смеси 0.3 атм. в стальном реакторе [47]. 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 C_6-C_{12} . Выход конденсата при нормальных условиях для сырья со средней молекулярной массой 35-45 г/моль составлял 0.12-0.23 кг/кВт·ч, что соответствует энергозатратам электронного пучка на разложение исходного сырья 3.2 – 10 эВ/молек. Авторы работы [47] отмечают, что при увеличении температуры выход конденсата возрастает.

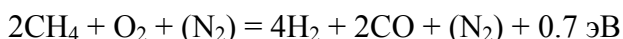
Выполненный анализ работ по плазменному пиролизу метана показал, что минимальные энергозатраты и максимальная степень конверсии метана получены в равновесных условиях - в дуговом разряде постоянного тока (3 эВ/молек. и 90% соответственно). Использование различных типов импульсного разряда для разложения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

Неравновесный характер воздействия плазмы обнаружен только в СВЧ-разряде в метане, предварительно нагретом до температуры начала термического разложения. При воздействии плазмы СВЧ-разряда на метан, нагретый до температуры от 400 до 1200К энергозатраты плазменной энергии на пиролиз не превышали 1 эВ/молек., что значительно меньше энергозатрат в равновесных условиях. При вводе активных радикалов в нагретый метан (от 1500 до 2300К) энергозатраты на пиролиз превысили 10 эВ/молек., что указывает на многофакторное воздействие низкотемпературной плазмы на процесс пиролиза метана. Для организации цепного механизма плазменного пиролиза метана важна оптимальная

начальная температура газа, обеспечивающая развитие цепи. Наиболее эффективно внешнее инициирование цепного процесса пиролиза метана при низкой температуре, когда термическое инициирование несущественно.

1.5.2. Парциальное окисление метана.

При парциальном окислении метана дополнительных энергозатрат не требуется, так как реакция окисления идет с выделением энергии:



Но при отсутствии внешнего воздействия процесс парциального окисления метана протекает при температуре выше 450°C и давлении выше 7.5 МПа [32]. 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 [48] изложены результаты конверсии метана в смеси с кислородом ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$) под действием низкоэнергетичного непрерывного электронного пучка (14 кэВ). Максимальная степень конверсии метана составила 6% при затратах энергии на получение водорода 2 МДж/моль H_2 . При степени конверсии метана 4%, скорости потока газа 5 $\text{см}^3/\text{мин}$ энергозатраты на конверсию метана были равны 19 эВ/молек. 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 же условиях, получен высокий выход метанола (18% от объема продуктов конверсии).

В работе [49] изложены результаты конверсии метана в смеси с кислородом в барьерном разряде при атмосферном давлении и температуре 300К. Для предотвращения воспламенения смеси газов внутренний диаметр реактора не превышал 2 мм. Скорость подачи газов 30 $\text{см}^3/\text{мин}$., мощность разряда 3-4 Вт, температура стенок реактора 380К. Малый внутренний диаметр реактора предотвращал значительный нагрев газа и, как указывают авторы, обеспечивал неравновесный характер процесса конверсии метана. Но высокие энергозатраты на разложение метана, превышающие 5 эВ/молек., указывают на нецепной характер процесса конверсии.

В [50] приведены результаты экспериментального исследования конверсии метана в смеси с кислородом или воздухом в барьерном разряде (20 кВ, 30 кГц). Целью работы было получение метанола. Энерговклад разряда в смесь газов составлял 3.3 кВт·час/ м^3 . Максимальный выход метанола 2.9% получен при 30% содержании кислорода в смеси, степень конверсии метана при этом составила 24%. Это соответствует энергозатратам разряда на разложение метана 11 эВ/молек. Максимальный выход метанола, равный 3%,

получен при селективности 22%, степени конверсии 14% и энергокладе разряда в смесь газов 6.7 кВт·час/м³. Это соответствует (с учетом степени конверсии метана) энергозатратам на разложение метана 40 эВ/молек. При добавлении азота в смесь метана и кислорода максимальный выход метанола снизился до 2% при степени конверсии метана 15% и энергокладе барьерного разряда в смесь газов 3.3 кВт·час/м³. Энергозатраты на разложение метана при этом составили 20 эВ/молек. В [50] выполнено также моделирование конверсии метана в смеси с кислородом или воздухом в условиях термодинамического равновесия. Показано, что для экспериментальных условий барьерного разряда максимальный выход метанола составляет 23%. Авторы отмечают, что барьерный разряд обеспечивает неравновесный характер процесса парциального окисления метана. Однако высокие затраты энергии на разложение метана и очень низкий выход метанола указывает на низкую эффективность неравновесных процессов в плазме барьерного разряда.

В работах [51, 52, 53, 54] выполнено экспериментальное изучение парциального окисления метана в двух типах СВЧ-разряда: импульсно-периодическом (стримерный псевдо-коронный разряд; длина волны 3 см, импульсная мощность до 300 кВт, средняя мощность до 300 Вт, длительность импульса 1 мкс, частота повторения 1 кГц) и непрерывном (коаксиальный факельный разряд, частота 2.45 ГГц, мощность 1-5 кВт). Исходные реагенты нагревались до 800-1200К 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. 7 показаны зависимости степени конверсии метана в плазме СВЧ-разряда [52]. Для реакции парциального окисления метана энергозатраты СВЧ-разряда составляли величину 0.25 эВ/молек. при степени конверсии метана 70% и возрастали до 0.5 эВ/молек при стремлении степени конверсии к 100%. При этом энергоклад за счет теплового нагрева составлял (с учетом степени конверсии) 2.6 -2.8 эВ/молек. (см. рис. 7). Нагрев смеси газов позволил значительно увеличить длину цепи реакции окисления и при внешнем иницировании цепного процесса существенно увеличить степень конверсии метана при данной температуре.

Авторами работы [55] на основе самосогласованной модели проведен численный анализ кинетики плазмохимических реакций, иницируемых 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.

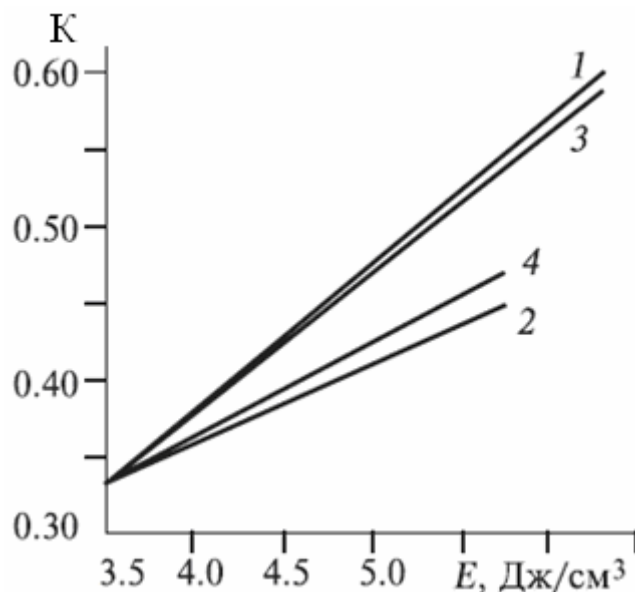
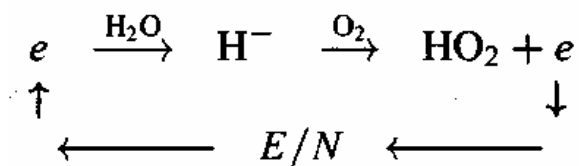


Рис. 7. Зависимость степени конверсии метана от энерговклада: 2, 4 - эффект от возрастания теплового энерговклада; 1, 3 - эффект от возрастания плазменного энерговклада (1, 2 - эксперимент; микроволновый разряд атмосферного давления факельного типа; 3, 4 - результаты модельных расчетов) [52].

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 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. При наличии подобной цепи существенно снижаются энергозатраты на образование конечных продуктов реакций.

В работе [56] проводилось численное моделирование плазмокаталитического эффекта при окислении метана в смеси CH₄+O₂ атмосферного давления под действием импульсного электронного пучка, содержание O₂ варьировалось в пределах 3-7%. Проведенные расчеты показали, что механизм конверсии метана под действием электронного пучка в основном совпадает с известным цепным механизмом автоокисления насыщенных углеводородов в смесях с кислородом. Облучение смеси электронным пучком существенно влияет на

начальную стадию процесса окисления. Дополнительная генерация радикалов приводит к увеличению выхода основных продуктов окисления метана.

1.5.3. Углекислотная конверсия метана.

Конверсия метана в смеси с углекислым газом рассматривается многими исследователями как альтернативный способ утилизации CO_2 для снижения парникового эффекта и синтеза полезных продуктов. В равновесных условиях реакция углекислотной конверсии $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2.5 \text{ эВ} = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ осуществляется при использовании катализатора (Ni) при температуре $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 2-3 МПа [32].

В [57, 58] представлены результаты исследования разложения метана в смеси с углекислым газом ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$) в плазме барьерного разряда коаксиальной конструкции при атмосферном давлении смеси газов. Выполнены исследования зависимости степени конверсии метана от амплитуды импульсов напряжения, частоты следования и формы импульсов (4-12 кВ, 0.4-2 кГц, однополярные и двухполярные импульсы). Получено, что степень конверсии метана зависит только от удельного энерговклада разряда и изменение поглощенной дозы за счет изменения напряжения (импульсная мощность) и частоты следования импульсов (средняя мощность) одинаково влияет на конверсию. При изменении энерговклада разряда от 16.3 до 69.2 Дж/см^3 степень конверсии метана при двухполярной форме импульса увеличилась с 9.8 до 22.8%. Энергозатраты на конверсию метана увеличились при этом от 38 до 70 эВ/молек.

В [58] 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 $\text{H}_2/\text{CO} = 1.03\text{--}1.06$. При разложении метана в смеси с углекислым газом в плазме импульсного барьерного разряда при мощности разряда 40 Вт степень конверсии составила 25%. При скорости протока смеси газов $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ это соответствует затратам энергии на разложение метана 73 эВ/молек. С увеличением мощности барьерного разряда до 140 Вт возрастает и степень конверсии до 65%, но энергозатраты при этом составляют величину 100 эВ/молек. Авторы отмечают, что барьерный разряд позволяет существенно сократить затраты энергии по сравнению с термической углекислотной конверсией метана за счет снижения температуры процесса конверсии. Но полученные энергозатраты значительно больше затрат на равновесную углекислотную конверсию метана.

Результаты исследования углекислотной конверсии метана в плазме барьерного разряда изложены в [59]. Использовался разряд с амплитудой импульсов напряжения 20 кВ,

частотой следования 30 кГц при температуре реакционной смеси 150 °С. Выполнены исследования влияния энерговклада разряда, состава смеси и давления на степень конверсии метана и состав продуктов конверсии. При увеличении мощности, вводимой в газ от разряда, с 200 Вт до 700 Вт степень конверсии метана возрастает с 35% до 75%, но затраты энергии на разложение метана возрастают при этом с 52 эВ/молек. до 85 эВ/молек.

В [60] приведены результаты исследования разложения метана в смеси с CO₂ в плазме барьерного разряда. Особенностью конструкции используемого реактора является применение платинового внутреннего электрода. Авторы отмечают, что это позволило увеличить селективность получения водорода почти до 100%. Выполнены исследования зависимости степени конверсии и энергозатрат при изменении концентрации смеси CH₄+CO₂ в гелии от 1.1% до 5.0%. Степень конверсии метана составила 11.9% при величине выхода водорода 1 моль на 1 кВт·час. Соотношение H₂/CO в продуктах конверсии равнялось 1.5. Энергозатраты на разложение метана составили 156 эВ/молек.

Авторы [61] приводят результаты исследования разложения смеси CH₄+CO₂ в плазме барьерного разряда (25 кГц, 70⁰С, атм. давление). Выполнены исследования зависимости степени конверсии и состава продуктов от парциального содержания метана в исходной смеси и энерговклада разряда. Авторы работы отмечают, что мольное содержание CO в продуктах равнялось мольному содержанию CO₂ в исходной смеси, что указывает на раздельное разложение метана и углекислого газа в разряде. При мощности разряда 35 Вт степень конверсии метана составила 15%, что соответствует энергозатратам на разложение метана 35 эВ/молек. Увеличение мощности разряда до 100 Вт приводит к увеличению степени конверсии до 32%, но энергозатраты на разложение метана при этом возрастают до 48 эВ/молек. При уменьшении содержания метана в исходной смеси до 26% (мощность разряда 50 Вт) степень конверсии возросла до 48% и энергозатраты на разложения метана составили 16 эВ/молек.

Результаты исследований конверсии метана в смеси с углекислым газом (CH₄/CO₂=1) под действием низкоэнергетичного непрерывного пучка электронов (14 кэВ) изложены в [19]. При мощности, введенной в смесь газов электронным пучком, равной 0.27 Вт, степень конверсии метана в смеси с углекислым газом составила 5%. Это при скорости протока газов в реакторе 5 см³/мин соответствует энергозатратам на конверсию метана 15 эВ/молек. При увеличении мощности пучка до 0.46 Вт степень конверсии увеличилась до 6.6%, также увеличились до 20 эВ/молек. и энергозатраты на конверсию метана.

В [62] 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 CO_2 могут составить около 85 эВ/молек., но эта величина может быть существенно снижена, если процесс вести при высокой температуре.

Выполненные исследования разложения метана в смеси с углекислым газом показали, что величина затрат энергии на разложение метана значительно превышает 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 вероятно раздельная конверсия CO_2 в CO , а CH_4 в углеводороды (C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и др.). Большое влияние на состав продуктов процесса конверсии смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ в барьерном разряде оказывает материал электродов, что указывает на низкую эффективность объемных процессов, и высокую каталитическую эффективность электродов.

1.5.4. 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 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2.1 \text{ эВ} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ при температуре 1000-1600 °С и давлении $P < 0.5 \text{ МПа}$ [32].

В [63] приведены результаты исследования разложения метана в смеси с водой в плазме скользящего (gliding) разряда. Особенностью конструкции реактора является вращение плазменного канала внешним магнитным полем. Отношение H_2/CO в опытах составляло 5.5 и при добавлении в исходную смесь 5% кислорода увеличивалось до 10. Эксперименты выполнены при температуре смеси 150 °С и атмосферном давлении. При мощности разряда 1 кВт, скорости подачи смеси газов 30 л/мин и соотношении $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 0.67$ получена степень конверсии 50%. Удельные энергозатраты на разложение метана при этом составили 0.92 эВ/молек., 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 . Основными продуктами конверсии являлись водород H_2 (55%) и окись углерода CO (10%).

Конверсия метана в смеси с водой в плазме искрового разряда исследовалась в [64]. Эксперименты выполнялись при температуре смеси 100 °С и атмосферном давлении. Выполнены исследования зависимости степени конверсии и состава продуктов от частоты следования импульсов (20-300 Гц) и парциального состава исходной смеси. При 55% конверсии метана, мощности разряда 2.1 Вт, скорости протока смеси метана 10 см³/мин

энергозатраты на конверсию метана составили 5.3 эВ/молек. Отличительной особенностью паровой конверсии метана в плазме импульсного разряда, отмеченной в [64], является отношение H_2/CO , равное 4-4.5. Это превышает величину, характерную для паровой конверсии в равновесных условиях ($H_2/CO = 3$). Скорость получения водорода составила 0.4 ммоль/мин при мощности разряда 2.1 Вт, что соответствует затратам энергии на получение H_2 3.2 эВ/молек. Селективность синтеза водорода превышает 90%. Авторы отмечают, что эффективность использования энергии импульсного разряда на синтез водорода и CO достигала 60%.

В [65, 66] методом численного моделирования определены концентрации продуктов конверсии метана (оксигенатов и углеводородов C_2-C_4) в плазме барьерного разряда и импульсного несамостоятельного объемного разряда, инициируемого электронным пучком в смеси CH_4-H_2O . В обоих случаях основными продуктами были углеводороды C_2-C_4 , причем основным продуктом был этан (65%), и зависимости их выхода от удельного энергозатрата носили примерно линейный характер. Для барьерного разряда получено удовлетворительное согласие результатов численного моделирования с экспериментом. Показано, что в несамостоятельном разряде происходит увеличение выхода продуктов (углеводородов C_2-C_4) на единицу вложенной энергии примерно в два раза, что объясняется более низким значением напряженности электрического поля в промежутке и увеличением потерь энергии электронов в процессах диссоциации H_2O , имеющих более низкую энергию активации, чем процессы диссоциации CH_4 электронным ударом. При условии, что 100% продуктов конверсии - этан, при энергозатрате разряда 5 Дж/см³ энергозатраты на разложение метана в несамостоятельном разряде составляют 7.2 эВ/молек., а в барьерном разряде - 14 эВ/молек

В работе [48] приведены результаты исследования паровой конверсии метана низкоэнергетичным непрерывным электронным пучком (14 кВ). Скорость протока смеси метана с парами воды ($CH_4/H_2O = 0.5$) составила 15 см³/мин, температура в реакторе 110 °С и давление 1 атм. При мощности электронного пучка 0.42 Вт степень конверсии метана составила 1.6%, что при скорости протока смеси газов 15 см³/мин соответствует энергозатратам на разложение метана 24 эВ/молек. Основные продукты конверсии - этан, CO и водород, при соотношении H_2/CO более 3.5. Авторы отмечают, что энергозатраты на синтез водорода при паровой конверсии метана в плазме электронного пучка в 4 раза ниже, чем при парциальном окислении метана и углекислотной конверсии.

В [67] представлены результаты исследования паровой и паро-воздушной конверсии метана в комбинированном реакторе, использующим высоковольтный разряд атмосферного давления и катализаторы (Ni или Fe_2O_3). Добавление воздуха в исходную смесь значительно снижает энергозатраты на получение водорода, но при этом пропорционально снижается

выход водорода при малом изменении содержания CO и CO₂ в продуктах. Это показывает, что в обоих случаях энергозатраты плазменной энергии на разложение водородсодержащих продуктов (CH₄ или H₂O) одинаковы. Авторы отмечают, что использование Ni-катализатора Syntex PRICAT 400 2.5 mm (15.7% Ni на Al₂O₃) при паровой и паровоздушной конверсии метана позволило в 2.5 раза снизить затраты энергии разряда на получение водорода. При использовании Fe₂O₃-катализатора энергозатраты на получение водорода увеличились до 1.8 эВ/молек. при выходе водорода в продуктах 47%.

Результаты исследования конверсии метана в смеси с парами воды представлены в [68]. Эксперименты проводились на СВЧ-плазмотроне, работающий на волне H01 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 мм на 104 мм. Эксперименты проведены при температуре предварительного нагрева смеси газов 500-570°C, 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 был синтез - газ (H₂+CO) и, частично, диоксид углерода CO₂. Авторы отмечают, что суммарные энергозатраты процесса при включении разряда уменьшаются на 30-60% при W_p/W_T не более 5%. При суммарном энергокладе 2 Дж/см³ концентрация полученного водорода составила 11%, что соответствует энергозатратам на синтез водорода 4.2 эВ/молек. При условии, что весь водород образуется при конверсии метана, энергозатраты на конверсию метана составляют 2.1 эВ/молек.

Параметром, который наиболее важен для промышленного внедрения плазмохимической конверсии метана, являются энергозатраты на разложение метана. Лучшие значения величины затрат энергии (ϵ , эВ/молек. метана), полученных при использовании различных разрядов, показаны в таблице 1. Здесь же приведены значения степени конверсии метана (η , %) при этих энергозатратах.

Все виды разрядов по энергозатратам на конверсию метана, степени конверсии метана и селективности продуктов можно разделить на 2 группы: неоднородные разряды (дуговой разряд, искровой разряд, скользящий разряд) и объемные разряды (барьерный разряд, коронный разряд). В неоднородных разрядах эффективность конверсии метана выше. Энергозатраты на разложение метана меньше 10 эВ/молек., степень конверсии в дуговых разрядах превышает 90%, селективность синтеза отдельных продуктов превышает 90% (ацетилен при плазменном пиролизе, водород и CO при паровой конверсии).

В объемных разрядах высокая степень конверсии (более 50%) достигается только при высоких энергозатратах разряда на разложение метана (выше 40-50 эВ/молек.).

Таблица 1.

Тип разряда	CH ₄		CH ₄ +O ₂		CH ₄ +CO ₂		CH ₄ +H ₂ O		
	ε	η	ε	η	ε	η	ε	η	
Дуговой разряд DC	3-5	95							[33, 34]
Дуговой разряд + Н*	11-15	14							[43, 44]
Искровой разряд	3.8	29					5.3	55	[37, 64]
	6.1	60							
Импульсный разряд (240 Гц)			29						[34]
Импульсный разряд (8 кГц)	8.5				15.5				[34]
Импульсный разряд (10 кГц)	3.8	23							[35]
Импульсный разряд +Ni-катализатор							0.6	30	[67]
Скользкий разряд							0.9	50	[63]
ВЧ скользкий разряд, CH ₄ +Ar	5.2	33							[40]
	11.6	75							
Непрерывный электр. пучок 400 кэВ	3.2- 10								[47]
Непрерывный электр. пучок 14 кэВ			19	4	15	5	24	1.6	[48]
					20	6,6			
Барьерный разряд	52	20	5-7	27	38	10	14	8	[37, 46, 57]
	12-33				100	65			
Барьерный разряд CH ₄ +He					156	12			[60]
Барьерный разряд + катализатор	52	40							
Коронный разряд	52	20			85				[37]
Импульсный коронный разряд					24-66				[34]
СВЧ - разряд + нагрев	1.5	90	2.8	70			2.1		[51 - 53]
			3	100					
ВЧ - разряд CH ₄ +N ₂	2700	90							[39]
Несамостоятельный разряд			4-6				7.2	15	[65]
Тлеющий разряд			18						[34]
Однородный импульсный тлеющий разряд (50 Гц)	9.1								[34]
Импульсный электронный пучок	100-130		0.1	100					

При этом синтезируется широкий спектр продуктов с низкой селективностью. Конверсия метана в смеси с кислородом в объемных разрядах позволяет снизить энергозатраты на разложение метана, но их величина значительно превышает затраты энергии неоднородных разрядов на конверсию. Степень конверсии метана в смеси с

кислородом низкая, спектр продуктов разложения широкий с низкой селективностью отдельных продуктов. Существенное снижение энергии разряда на разложение метана реализуется при организации цепного процесса конверсии. В этом случае затраты энергии разряда на разложение метана не превышают 1 эВ/молек. Перспективным направлением плазмохимической конверсии метана является конверсия метана в смеси с водой. При этом энергозатраты скользящего разряда на разложение метана ниже энергии С-Н связи, энергии разложения метана и энтальпии паровой конверсии метана в равновесных условиях. Выход водорода значительно превышает равновесные значения, и отношение H_2/CO составляет 5-10 при селективности синтеза водорода выше 90%.

1.5.5. Анализ литературного обзора.

Анализ экспериментальных работ, посвященных разложению различных соединений (NO , NO_2 , SO_2 , CO , CS и др.) импульсным электронным пучком показал, что во многих случаях энергозатраты электронного пучка на разложение одной молекулы газа ниже ее энергии диссоциации. Это указывает на протекание цепных плазмохимических процессов, инициируемых электронами пучка.

Анализ литературного обзора работ позволяет сделать следующие выводы:

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

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

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

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

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ДИАГНОСТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ.

Первые экспериментальные исследования плазмохимических процессов, инициируемых импульсным электронным пучком, были выполнены на ускорителе ТЕМП, переоборудованном в электронный режим [69, 70]. На основе полученных данных о требуемых параметрах электронного пучка и плазмохимического реактора был разработан и изготовлен лабораторный стенд на базе ускорителя ТЭУ-500.

На рис. 8 показан внешний вид ускорителя ТЭУ-500 [71, 72]. Принципиальная схема и работа ускорителя подробно представлены в 3 главе.



Рис. 8. Внешний вид ускорителя.

Параметры ускорителя:

энергия электронов	450 -500 кэВ
выведенный ток электронов:	до 12 кА
длительность импульса (на полувысоте):	60 нс
частота следования импульсов	до 5 имп./с
энергия в импульсе	до 200 Дж

Основная часть экспериментов выполнена с реактором, представляющим собой цилиндр из кварцевого стекла с внутренним диаметром 140 мм и объемом 6 литров. На выходном фланце ПХР имеется ряд патрубков, используемых для подключения образцовых

манометра и вакуумметра, пьезодатчика, напуска исходной реагентной смеси и откачки реактора перед напуском газа. На рис. 9 показана фотография ПХР объемом 6 литров.

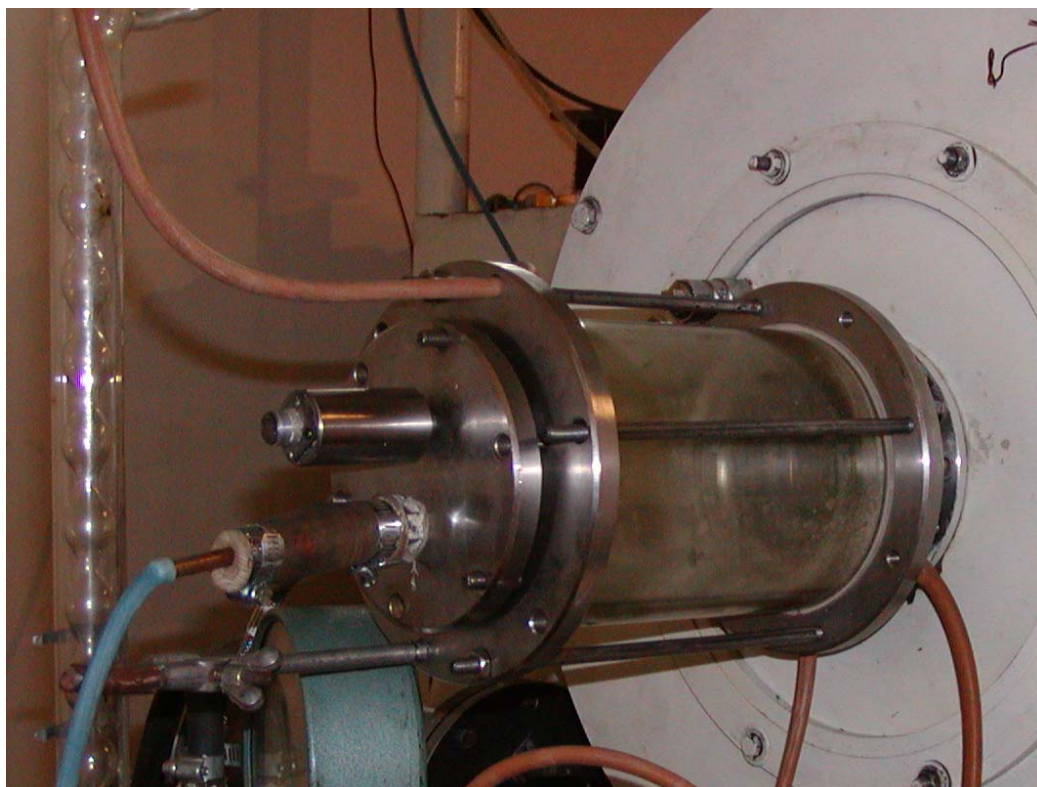


Рис. 9. Фотография плазмохимического реактора объемом 6 литров.

Для диагностики полного тока электронного пучка, прошедшего в реактор, на выходе ПХР устанавливался цилиндр Фарадея. При проведении экспериментов стенки реактора прогревались до температуры 80-150 °С, поэтому для уплотнения разъемных частей реактора использовали термостойкую резину. Нагрев корпуса ПХР осуществлялся нихромовой спиралью, температура контролировалась термопарой. Для обеспечения возможности работы ПХР при давлениях выше 760 Тор перед анодной фольгой установлена поддерживающая сетка из нержавеющей стали, коэффициент прозрачности которой равен 70%. Прогиб анодной фольги не превышал 0.5 мм при зазоре анод-катод 11-15 мм.

Конструкция ПХР обеспечивала проведение исследований в диапазоне давлений от 1 до 1000 Тор, температуре газа до 150 °С и при наличии агрессивных соединений в исходной реагентной смеси или в продуктах реакции.

2.1. Методы исследования характеристик нанодисперсных оксидов.

Для определения размера частиц использовался просвечивающий электронный микроскоп JEOL-II-100 с ускоряющим напряжением 100 кВ. Полученные слайды сканировались с высоким разрешением на сканере HP Scanjet 3970™ при использовании режима сканирования слайдов с аппаратным пространственно-цветовым разрешением 1200 dpi RGB. С помощью программы Photoshop вручную измерялся геометрический размер

частиц с выборкой более 1000 частиц, и результаты измерений вносились в программу Microcal Origin, где строилась гистограмма.

Для определения элементного состава наноразмерного порошка использовался метод спектроскопии рентгеновского излучения. Измерения были выполнены на энерго-дисперсионном рентгено-флуоресцентном спектрометре «Oxford ED2000». Данная установка позволяет регистрировать элементы с порядковым номером более 10 (Na и выше), поэтому нет данных по содержанию кислорода и хлора.

Для анализа химического состава наноксидов использовали также оптический спектр поглощения в инфракрасной области. Использование этого метода для исследования нанодисперсных частиц позволяет выполнить объемный анализ вещества, так как глубина проникновения ИК-излучения (несколько микрон) превышает геометрический размер частиц. Для проведения этого анализа использовался ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700. Технические характеристики спектрометра:

Спектральный диапазон	400-4000 см ⁻¹
Разрешение	0.09 см ⁻¹
Соотношение сигнал-шум не хуже	40 000:1
Скорость сканирования:	50 скан/с

Для определения кристаллической структуры наноразмерного порошка использовалась стандартная методика рентгенофазового анализа. Анализ синтезированного наноразмерного порошка проводился на установке «Дрон» (rad. Co, $\lambda=1.7901$ Å). Выделенные пики сравнивались с соответствующими табличными данными (21-1272 для анатаза и 21-1276 для рутила).

Для определения состава исходной реагентной смеси и продуктов обработки использовали газовый хроматограф - масс-спектрометр TRACE DSQ. Он предназначен для исследования молекулярного состава сложных органических и неорганических соединений, имеющих температуру кипения ниже 500°C. Отличительной особенностью прибора является высокая чувствительность, позволяющая определять вещества с содержанием от 1 мкг/л в диапазоне 1 - 1050 а.е.м.

2.2. Акустический метод контроля конверсии.

При диссипации энергии импульсного источника возбуждения (импульсный СВЧ-разряд, импульсный сильноточный электронный пучок, газовый разряд и др.) в замкнутом плазмохимическом реакторе в результате радиационно-акустического эффекта [73] образуются акустические колебания, обусловленные неоднородностью возбуждения (и соответственно нагрева) реагентных газов. Измерение параметров звуковых волн не требует сложного оборудования, но дает информацию о химических процессах, протекающих в плазмохимическом реакторе [74, 75].

Схема измерений показана на рис. 10. Регистрацию сигнала с пьезодатчика проводили при помощи осциллографа Tektronix 3052B (500 МГц, $5 \cdot 10^9$ отсч./с).

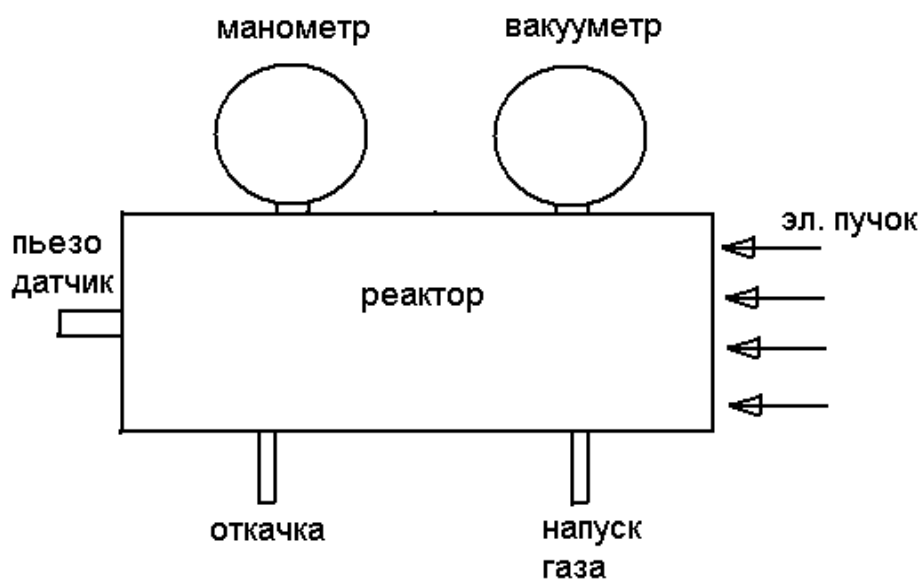


Рис. 10. Схема эксперимента.

При измерении давления в реакторе пьезодатчиком мы регистрируем стоячие звуковые волны. Электрический сигнал с пьезодатчика не требует дополнительного усиления. Характерная осциллограмма сигнала приведена на рис. 11.

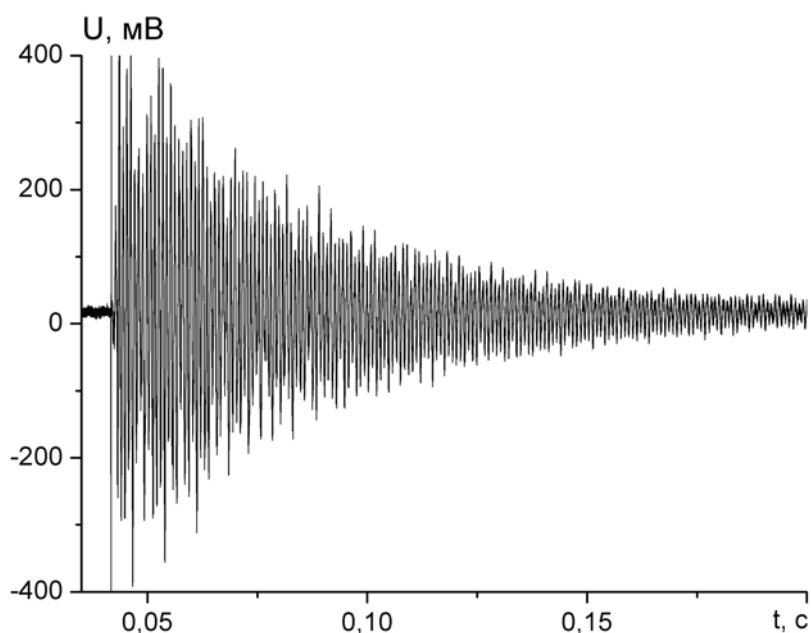


Рис. 11. Осциллограмма сигнала с пьезодатчика. Реактор длиной 39 см и внутренним диаметром 14,5 см. Аргон, 1 атм.

Тестовые измерения выполнены на инертном газе, чтобы предотвратить вклад химических превращений под действием электронов пучка в изменение частоты звуковых волн. Для дальнейшей обработки сигнала необходимо его преобразование в цифровую форму. На рис. 12 приведен спектр, полученный Фурье-преобразованием сигнала рис. 11.

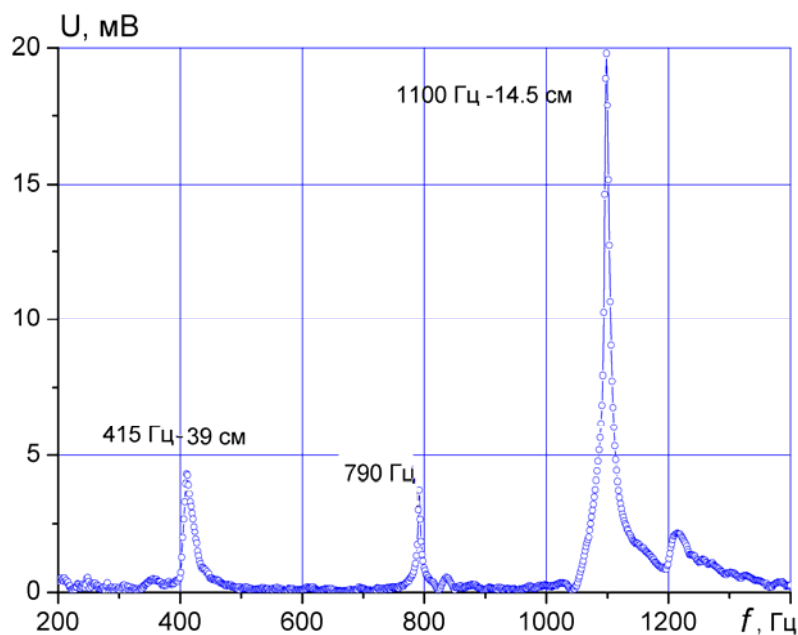


Рис. 12. Спектр частот сигнала с пьезодатчика. 415 Гц соответствуют продольным звуковым волнам, 1100 Гц – поперечным.

В наших экспериментальных условиях точность измерения частоты составляет 1.5 Гц.

В замкнутом реакторе с жесткими стенками после диссипации импульсного электронного пучка формируются стоячие звуковые волны, частота которых для идеального газа равна [76]:

$$f_n = \frac{n}{2 \cdot l} \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}, \quad (24)$$

где n – номер гармоники, l – длина реактора, γ – показатель адиабаты, R – универсальная газовая постоянная, T и μ – температура и молярная масса газа в реакторе.

Зависимость частоты звуковых колебаний от параметра $(\gamma/\mu)^{0.5}$ для исследованных газов (Ar, N₂, O₂, CH₄) показана на рис. 13. Точки соответствуют экспериментальным данным, прямые линии – расчет по формуле (24). Из рисунка видно, что в исследуемом диапазоне частот звуковые колебания хорошо описываются соотношением для идеальных газов.

В плазмохимических процессах используются многокомпонентные газовые смеси, и продукты реакции также составляют смесь газов. При расчете частоты звуковых колебаний нужно учитывать весовой коэффициент каждой компоненты [77] и расчет вести по формуле:

$$f_{3B} = \frac{\sqrt{RT}}{2l \sqrt{m_0}} \sqrt{\sum_i \frac{\gamma_i m_i}{\mu_i}}, \quad (25)$$

где m_0 – суммарная масса всех компонент газовой смеси; m_i , γ_i , μ_i – соответственно масса, показатель адиабаты и молярная масса i -й компоненты.

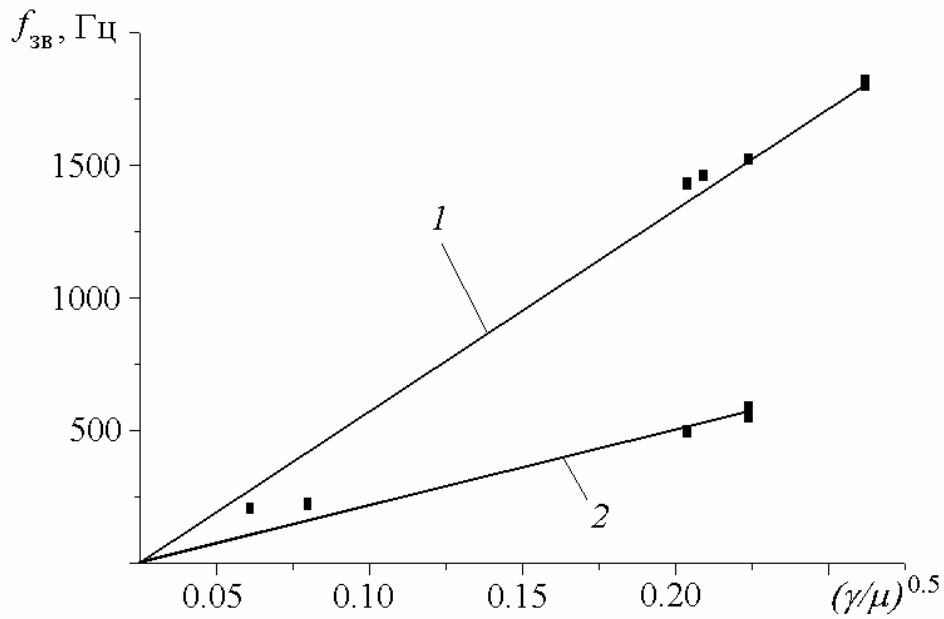


Рис. 13. Зависимость частоты звуковых колебаний в реакторе длиной 11.5 (1) и 30 см (2) от отношения показателя адиабаты к молярной массе газа.

Учитывая, что масса i -й компоненты равна:

$$m_i = 1.66 \cdot 10^{-24} \mu_i N_i = K \mu_i \frac{P_i V}{P_0}$$

где N_i – число молекул i -й компоненты; P_i – ее парциальное давление; V - объем реактора; $P_0=760$ Тор; K - константа, то формулу (25) можно записать в удобном для обработки экспериментальных данных виде [69, 74]:

$$f_{3B} = \frac{\sqrt{RT} \sqrt{\sum_i \gamma_i P_i}}{2l \sqrt{\sum_i \mu_i P_i}}, \quad (26)$$

Зависимость частоты звуковых колебаний, возникающих в ПХР при инжекции электронного пучка в двух- и трех-компонентные смеси газов от параметра φ :

$$\varphi = \frac{\sqrt{\sum_i \gamma_i P_i}}{\sqrt{\sum_i \mu_i P_i}},$$

показана на рис. 14. Точки соответствуют экспериментальным значениям, линия – расчету по формуле (26). Выполненные измерения частоты звуковых колебаний, возникающих в ПХР при инжекции СЭП в двух- и трехкомпонентные смеси, показали, что при расчете по формуле (26) расхождение расчетных и экспериментальных значений не превышает 10%, а на частотах ниже 400 Гц – менее 5%.

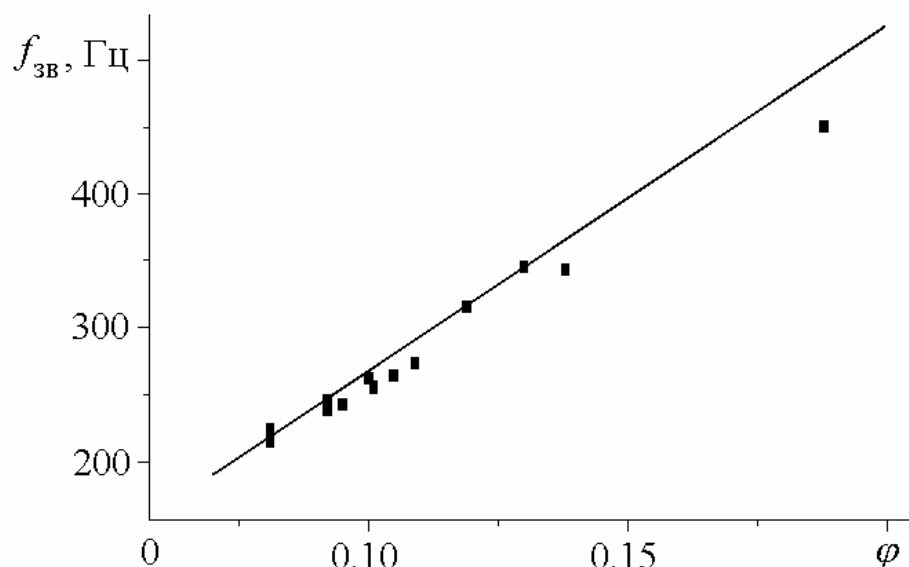


Рис. 14. Зависимость частоты звуковых колебаний в реакторе длиной 30 см от параметра ϕ для смеси газов.

Путем несложных выкладок можно показать, что для химической реакции, у которой исходная смесь реагентов и конечная после реакции смесь представляют собой газ и сумма показателей адиабаты исходной реагентной смеси равна сумме показателей адиабаты продуктов реакции, после реакции частота звуковых колебаний равна частоте колебаний в исходной смеси. Но если в результате реакции образуются твердые или жидкие продукты, то частота звуковых волн будет меняться.

Из соотношений (25), (26) видно, что частота звуковых волн зависит от температуры газа в реакторе, поэтому температуру также необходимо контролировать. Определим, с какой точностью необходимо измерять температуру, чтобы погрешность измерения степени конверсии из-за ее изменения не превышала погрешности из-за измерения частоты. Для поперечных звуковых волн в аргоне ($\gamma=1.4$, $\mu=40$, $l=0.145$ м) получим из соотношения (25), что $f_{зв} = 64.2 \cdot (T)^{0.5}$. Эта зависимость показана на рис. 15. Расчетная зависимость частоты поперечных звуковых волн от температуры для диапазона температур 300-350К аппроксимируется зависимостью $f_{расч} = 570 + 1.8 \cdot T$. Отсюда следует, что при точности измерения частоты звуковых волн 1.5 Гц необходимо контролировать температуру газа с точностью 0.8 градуса. При измерении спектра звуковых волн в реакторе, имеющем разную температуру по объему, профиль спектра расширяется. Но это не мешает определить среднюю частоту для данной гармоники.

Для реакции пиролиза метана $CH_4 = 2H_2 + C$ убыль метана на величину ΔP приведет к образованию $P_i = 2\Delta P$ водорода. Обозначим степень конверсии метана $\alpha = \Delta P / P_0$. Тогда из соотношения (26) получим:

$$f_{3B} = \frac{\sqrt{RT} \cdot \sqrt{\gamma_1(1-\alpha) + 2\gamma_2\alpha}}{2l \cdot \sqrt{\mu_1(1-\alpha) + 2\mu_2\alpha}}, \quad (27)$$

где γ_1 и μ_1 – показатель адиабаты и молярная масса метана, γ_2 и μ_2 – показатель адиабаты и молярная масса водорода.

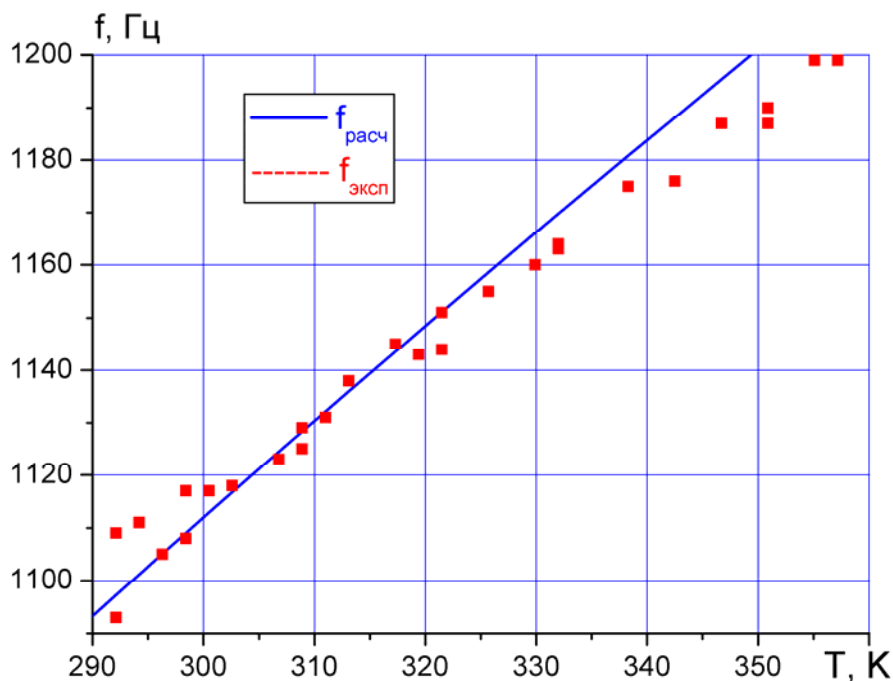


Рис. 15. Расчетная зависимость частоты поперечных звуковых волн от температуры реактора. Точки – экспериментальные данные.

Для реактора с внутренним диаметром 14.5 см зависимость степени конверсии от частоты поперечных звуковых волн в реакторе показана на рис. 16.

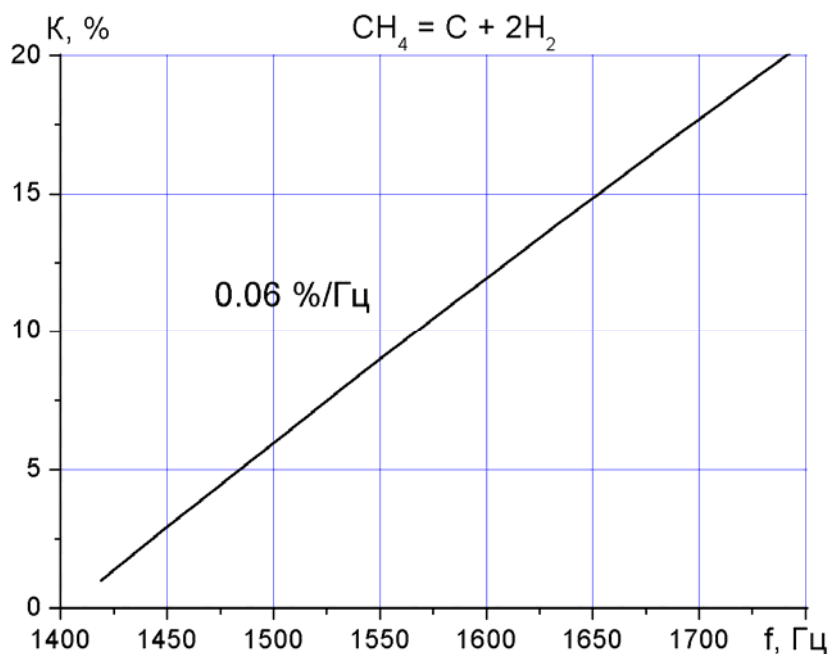


Рис. 16. Зависимость степени конверсии метана в реакции пиролиза от частоты поперечных звуковых волн.

При точности измерения частоты звуковых волн 1.5 Гц и температуры 0.8 градуса разработанная методика позволяет контролировать степень конверсии метана углерод с точностью 0.1%.

Разработанная методика предназначена для оперативного контроля хода технологического процесса и может быть использована также для контроля процессов восстановления галогенидов различных соединений. Фторидные соединения широко используются в технологических пределах производства редкоземельных металлов, изотопного обогащения. При восстановлении галогенидов образуются соединения с высокой химической активностью (F_2 , HF, HCl и др.). При регистрации звуковых волн не требуется доступ в зону реакции, что предотвращает разрушение диагностического оборудования.

Данный метод дает среднее значение степени конверсии по объему реактора, что позволяет избежать погрешности, связанной с локальностью отбора пробы, присущей другим методам. Время измерения и обработки сигнала не превышает 0.2 с, что позволяет разработанный метод использовать в системах автоматизированного управления технологическим процессом. Измерение частоты акустических волн проводится с помощью пьезодатчика и не требует сложного оборудования.

2.3. Диагностика кластерообразования в объеме реактора.

Наличие в газе частиц, размеры которых значительно больше размеров молекул газа, вызывает увеличение затухания звуковых волн, распространяющихся в газе. С таким эффектом мы сталкиваемся, наблюдая затухание звука в тумане. Распространение звука во взвешах микрочастиц в газе исследовано в работе [78] при распространении в открытом пространстве. Для контроля процесса образования частиц в объеме реактора можно измерять затухание акустических колебаний, но для этого необходимо оценивать затухание звука в реакторе в случае отсутствия микрочастиц или аэрозоля.

Так как форма звуковых колебаний, генерируемых в реакторе при инъекции СЭП, близка к гармонической, то изменение энергии звуковых волн из-за поглощения равно [76]:

$$E(t) = E_0 e^{-\alpha t} \quad ,$$

где α - временной коэффициент поглощения.

При распространении звуковой волны в замкнутой с обеих сторон трубе коэффициент поглощения равен [76]:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4$$

где α_1 – коэффициент поглощения звука при распространении в неограниченном газе, α_2 – коэффициент поглощения при отражении от боковых стенок трубы при распространении

вдоль трубы, α_3 – коэффициент поглощения при отражении на торцах трубы, α_4 – коэффициент поглощения из-за трения о стенки трубы.

Расчет коэффициента поглощения звука при распространении в неограниченном газе.

Коэффициент поглощения энергии звуковой волны в газе из-за теплопроводности и сдвиговой вязкости газа можно рассчитать по формуле Стокса-Кирхгофа [76]:

$$\alpha_1 = \frac{(2\pi f_{36})^2}{2\rho C_{36}^2} \left[\frac{4}{3}\eta + \chi \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right], \quad (28)$$

где η - коэффициент сдвиговой вязкости газа (г/см·с), χ - коэффициент теплопроводности (кал/см·с·град), C_v и C_p –теплоемкость газа при постоянном объеме и давлении соответственно (кал/г·град).

Расчет коэффициента поглощения при отражении от боковых стенок трубы.

Для низкочастотной звуковой волны, распространяющейся по круглой трубе, при выполнении условия $\lambda > 1.7d$ (где λ - длина волны, d – диаметр трубы) фронт волны плоский и коэффициент затухания энергии звуковой волны при распространении вдоль трубы с идеально теплопроводящими стенками можно рассчитать по формуле Кирхгофа [79]:

$$\alpha_2 = \frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{\pi f_{36}}{\rho}} \left[(\gamma - 1) \sqrt{\frac{\chi}{\gamma C_p}} + \sqrt{\eta} \right],$$

где r_0 – радиус трубы.

Учитывая, что $\rho = \rho_0 P/P_0$, где P – давление газа в реакторе, ρ_0 – плотность газа при нормальных условиях, $P_0=760$ Тор, получим:

$$\alpha_2 = \frac{K_1}{r_0} \sqrt{\frac{f_{36}}{P}}, \quad (29)$$

$$K_1 = \sqrt{\frac{\pi P_0}{\rho_0}} \left[(\gamma - 1) \sqrt{\frac{\chi}{\gamma C_p}} + \sqrt{\eta} \right],$$

Расчет коэффициента поглощения при отражении на торцах трубы.

Энергию звуковой волны, отраженной от стенки, можно записать в виде: $E = E_0(1-\delta)$, где δ - коэффициент поглощения энергии звуковой волны при однократном отражении, E_0 - энергия падающей волны. После n отражений $E_n = E_0(1-\delta)^n$. После n отражений в течение времени t звуковая волна пройдет расстояние $L = n \cdot l = C_{36} \cdot t$, поэтому можно записать:

$$n = \frac{C_{36} t}{l}$$

Тогда изменение энергии звуковой волны при отражении на торцах трубы

$$E(t) = E_0(1 - \delta)^{-\frac{C_{36} t}{l}} \quad (30)$$

Если изменение энергии звуковой волны при отражении на торцах трубы записать в виде:

$$E(t) = E_0 e^{-\alpha_3 t} \quad (31)$$

то из соотношений (30) и (31) получим:

$$\alpha_3 = \frac{C_{36} \ln(1 - \delta)}{l} \quad (32)$$

При нормальном падении плоской волны на металлическую стенку, являющуюся хорошим проводником тепла, коэффициент поглощения энергии звуковой волны равен [79]:

$$\delta = 4(\gamma - 1) \sqrt{\frac{\pi f_{36} \chi}{\gamma C_p P}} \quad (33)$$

Но если мы будем рассматривать только нормальное падение звуковой волны на торцы реактора, мы должны пренебречь поглощением энергии звуковой волны при отражении от боковых стенок реактора (т.е. $\alpha_2=0$). Поглощение звука при этом будет обусловлено только теплопроводностью и вязкостью газа и поглощением при отражении от торцов реактора (формулы 28 и 32). Как будет показано далее, экспериментально измеренные коэффициенты поглощения энергии звуковой волны в реакторе в несколько раз больше значений, рассчитанных по формулам 28 и 32. Поэтому при отражении от торцов реактора нужно учитывать зависимость коэффициента поглощения от угла падения и расчет вести по формуле [79]:

$$\delta = \sqrt{\frac{f_{36}}{\gamma P}} \left[0.39(\gamma - 1) \sqrt{\frac{\chi}{C_p}} + 0.37 \sqrt{\eta} \right] \quad (34)$$

Из уравнений (32) и (34) получим (учитывая, что при $\delta \ll 1$ величина $\ln(1-\delta) \approx -\delta$):

$$\alpha_3 = \frac{K_2}{l} \sqrt{\frac{f_{36}}{P}} \quad (35)$$

$$K_2 = C_{36} \left[0.39(\gamma - 1) \sqrt{\frac{\chi}{\gamma C_p}} + 0.37 \sqrt{\frac{\eta}{\gamma}} \right] \quad ,$$

Учет потерь энергии звуковой волны из-за трения о стенки важен в случаях, когда диаметр трубы сравним с длиной свободного пробега молекул газа, т.е. для капилляров. В нашем случае мы можем допустить $\alpha_4 \approx 0$.

Численные оценки вклада разных механизмов поглощения звуковых волн в реакторе показывают, что влияние объемного поглощения (из-за теплопроводности и вязкости газа) очень незначительно. Так для звуковых волн, генерируемых в реакторе длиной 30 см, наполненном азотом при давлении 500 Тор $\alpha_1 = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\alpha_2 = 5.9 \text{ с}^{-1}$, $\alpha_3 = 7.7 \text{ с}^{-1}$.

Суммарный коэффициент поглощения, учитывающий только нормальное падение звуковой волны (т.е. $\alpha_2 = 0$, $\alpha_3 = 1.2 \text{ с}^{-1}$) гораздо меньше экспериментально измеренного коэффициента поглощения звука для этих условий (14.7 с^{-1}).

Тогда суммарный коэффициент поглощения энергии звуковой волны в замкнутом реакторе можно записать в виде [69, 74]:

$$\alpha = \left(\frac{K_1}{r_0} + \frac{K_2}{l} \right) \sqrt{\frac{f_{зв}}{P}}, \quad (36)$$

где K_1 и K_2 рассчитываем по формулам (29) и (35), r_0 и l – в см, $f_{зв}$ в Гц, P в Тор.

Значения коэффициентов K_1 и K_2 для исследованных газов сведены в таблице 2.

Таблица 2

газ	K_1	K_2
N ₂	25	218
O ₂	27	189
Ar	32	254
WF ₆	6.5	52
SiCl ₄	5.9	45.7

Важно отметить, что при распространении звуковых волн в замкнутом реакторе основной вклад (60-80%) в поглощение вносит вязкость газа. Величина второго слагаемого в формулах (29) и (35) больше первого в 3-9 раз (для разных газов). Вклад боковых стенок реактора и торцов в поглощение энергии звуковых волн примерно одинаков для большого реактора.

Величина коэффициента поглощения энергии звуковых волн в реакторе для разных гармоник показана на рис. 17.

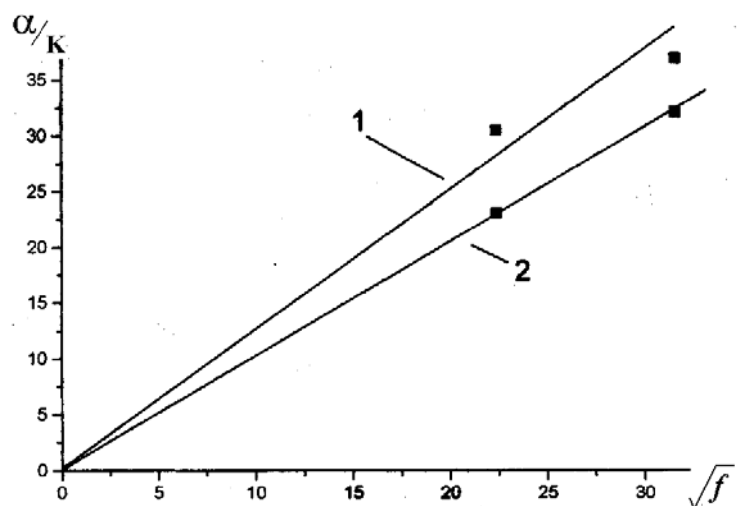


Рис. 17. Зависимость коэффициента поглощения энергии звуковых волн в реакторе от $\sqrt{f_{зв}}$. Газ-аргон, 1- 400 Тор, 2- 500 Тор.

Электронный пучок инжектировался в реактор длиной 30 см, наполненный аргоном при разном давлении 400 Тор (1) и 500 Тор (2). Из рис. 17 видно, что величина коэффициента поглощения пропорциональна корню квадратному частоты звуковых волн, в соответствии с соотношением (36).

2.4. Заключение.

Разработанный лабораторный стенд на базе импульсного электронного ускорителя ТЭУ-500 обеспечивает проведение экспериментальных исследований неравновесных плазмохимических процессов с хорошей воспроизводимостью и достаточной диагностикой режимов работы. Используемое диагностическое оборудование позволяет выполнить анализ основных свойств синтезированных нанодисперсных частиц – геометрический размер, морфологию, химический состав и структуру.

Для проведения исследований использовалось современное диагностическое оборудование, позволяющее выполнить исследования с высокой точностью и достоверностью. Используемые методы исследований характеристик синтезированных нанодисперсных оксидов металлов, кинетики процесса синтеза и режима работы электронного ускорителя являются общепринятыми в современных научных исследованиях.

ГЛАВА 3. СИЛЬНОТОЧНЫЙ ИМПУЛЬСНЫЙ УСКОРИТЕЛЬ ЭЛЕКТРОНОВ С СОГЛАСУЮЩИМ ТРАНСФОРМАТОРОМ ТЭУ-500.

Использование импульсного электронного пучка для инициирования плазмохимических процессов, накачки газовых лазеров, генерации СВЧ-излучения и в других областях требует разработки экономичного электронного ускорителя, обладающего большим ресурсом работы и высокой стабильностью рабочих параметров. Любые непроизводительные потери энергии ведут к нагреву и преждевременному разрушению конструкционных узлов ускорителя. К ускорителям электронов, предназначенных для использования в установках и технологических линиях промышленного производства, в отличие от исследовательских, предъявляют особые требования. Промышленный ускоритель должен иметь:

- достаточно большую мощность выведенного в атмосферу пучка электронов, чтобы обеспечить заданную производительность радиационно-химической установки, отвечающую уровню современного промышленного производства;
- высокую степень надежности всех узлов, чтобы обеспечить бесперебойную работу установки в соответствии с заданным графиком работы;
- компактные собственную конструкцию и радиационную биологическую защиту, позволяющие размещать установки в типовых производственных помещениях;
- высокий коэффициент преобразования электрической энергии в энергию электронного пучка (к.п.д. ускорителя);

Перечисленные выше задачи обуславливают необходимость поиска путей повышения эффективности преобразования электрической энергии в энергию электронного пучка, разработки надежных конструкционных узлов ускорителя, обладающих большим ресурсом работы и высокой стабильностью рабочих параметров.

3.1. Обзор существующих конструкций электронных ускорителей.

Импульсные пучки электронов с высокой плотностью тока (более 100 А/см²) формируют в основном ускорители со взрывозмиссионным катодом (ВЭК). Ускорители с ВЭК получили большое распространение также благодаря простоте конструкции, возможности применения электродов практически любой конфигурации, широкому диапазону получаемых плотностей тока ($10^1 - 10^5$ А/см²).

Компактный сильноточный наносекундный ускоритель с полупроводниковым прерывателем тока был разработан в институте Электрофизики УО РАН для экспериментов по удалению токсичных органических примесей из воздуха. Основные параметры ускорителя: энергия электронов - до 400 кэВ; ток пучка - от 0.25 до 1.1 кА; длительность импульса - 30 - 40 нс; частота повторения импульсов - длительный режим до 200 Гц, 30

секундный режим до 1 кГц; размеры пучка 80 на 850 мм². Плотность тока до 16 А/см². В таблице 3 представлены параметры других наносекундных ускорителей на основе п.п.т. [80].

Таблица 3. Параметры разработанных в ИЭФ УрО РАН ускорителей электронов с полупроводниковым прерывателем тока

Установка	U, кВ	W, Дж	T _и , нс	Частота следования импульсов, Гц
Малахит	250	3	50	300 – постоянно, 3 000 – пачка
Технологический	350	7	25	100 – постоянно
Контроль	30-120	0,2	15-20	100 – постоянно, 10 000 - пачка
УРТ-0,2	200	1,75	35	250
УРТ-0,5	500	6,25	50	200
УРТ-1	900	25	60	50
Б/н	400	7	40	200

U – максимальное или ускоряющее напряжение; W – энергия в импульсе на нагрузке (в пучке электронов); T_и - длительность импульса на полувывоте; Б/н – без названия.

Электронные пучки, формируемые ускорителями с системой питания с ППТ, имеют и недостатки. Самым серьезным из них является их немоноэнергетичность. Вызвано это тем, что ускорители с системой питания с ППТ являются ускорителями прямого действия и энергия ускоряемых электронов зависит от приложенного к промежутку катод–анод импульса напряжения. В спектр формируемого пучка включаются электроны, формирующиеся на фронте и спаде импульса напряжения. Наличие этих низкоэнергетичных электронов приводит, как правило, к негативным последствиям. В силу меньшей проникающей способности, они сильнее поглощаются в выходной фольге ускорителя и поверхностных слоях облучаемого объекта, вызывая увеличение термической нагрузки на фольгу и изменяя распределение поглощенной дозы в материале мишени по глубине. Кроме того, в данных ускорителях в основном используются катоды, обеспечивающие плотность тока не более 40 А/см².

Параметры других типов импульсных электронных ускорителей приведены в таблице 4 [81].

Таблица 4. Параметры импульсно-периодических ускорителей

Тип ускорителя	Энергия электронов, кэВ	Ток пучка, кА	Длительность импульса, нс	Частота повторения, Гц	Литература
SINUS-200	350(200)*	3.5(2)	3	0.1(1000)	[82]
SINUS-700	1000(800)	10(8)	30	0.1(200)	[82]
SINUS-7	2000(1500)	20(15)	40	0.1(100)	[82]
СИНУС-5	700	6	50	100	[83]
СИНУС-6	400	8	25	100	[83]
б/н	700	5	10	100	[84]
РИТА-150	150	0,5	10	15	[83]
РАДАН-220	200	-	3	10 (50)	[85]
РАДАН-303	300	6	4-5	10 (100)	[85]
RHEPP II	2 000	25	60	120	

*Значения для кратковременного режима работы.

При разработке сильноточных импульсных ускорителей электронов с полным током пучка более 10 кА существенной проблемой является согласование импеданса диода с низкоомным волновым сопротивлением одиночной или двойной формирующей линии ускорителя [86]. Для этих целей используются передающие трансформирующие линии [87, 88]. В работе [89] исследована схема с использованием индукторной секции, установленной между двойной формирующей линией (ДФЛ) и электронным диодом. Секция включалась по схеме повышающего согласующего автотрансформатора с коэффициентами трансформации 2. Авторы отмечают высокую величину предимпульса на диоде при зарядке ДФЛ, что не позволяло обеспечить вывод пучка через тонкие разделительные фольги в атмосферу. За время паузы между предимпульсом и основным импульсом напряжения (300-500 нс) взрывоэмиссионная плазма заполняет анод-катодный промежуток и при формировании основного импульса напряжения на диоде приводит к контрагированию электронного пучка в анод-катодном промежутке и дуговой стадии разряда формирующей линии. При этом происходит сильная эрозия материала тонкой анодной фольги, что приводит к ее разрушению и выходу из строя электронного ускорителя. Кроме того, наличие предимпульса снижает эффективность передачи энергии формирующей линии в энергию электронного пучка в течение генерации основного импульса напряжения.

3.2. Конструкция и основные параметры сильноточного импульсного ускорителя ТЭУ-500.

Для исследования процессов конверсии, инициируемых импульсным электронным пучком, был разработан сильноточный импульсный ускоритель электронов ТЭУ-500 [71, 72]. Для согласования формирующей линии с диодом использован импульсный согласующий автотрансформатор с принудительным размагничиванием ферромагнитного сердечника в процессе формирования рабочего импульса. На рис. 18 показана принципиальная схема ускорителя. Газонаполненный генератор импульсного напряжения (ГИН) 1, собранный по схеме Аркадьева-Маркса, содержит семь ступеней конденсаторов К75-74 (40 кВ, 47 нФ) по два в каждой ступени. Собственная индуктивность ГИНа ~ 1.5 мкГн. Двойная формирующая линия 2 с деионизированной водой в качестве диэлектрика имеет емкость плеч $C_1 = C_2 = 6.5$ нФ. Суммарная емкость ДФЛ равна выходной емкости ГИНа. Двойная формирующая линия коммутируется газовым разрядником 3 (зазор 11 мм, давление до 8 атм. технического азота).

Отличительной особенностью конструкции разработанного импульсного электронного ускорителя является согласующий автотрансформатор. Он обеспечивает согласование низкоомной водяной двойной формирующей линии с высокоомным импедансом взрывоэмиссионного планарного диода [90]. Согласующий трансформатор помещен в масляном объеме 4 и содержит четыре сердечника 5 (К360·150·25 из

пермаллоевой ленты 50НП·0.01). Вокруг сердечников уложено 12 одиночных витков 6, которые равномерно (по азимуту) распаяны к внутреннему электроду ДФЛ.

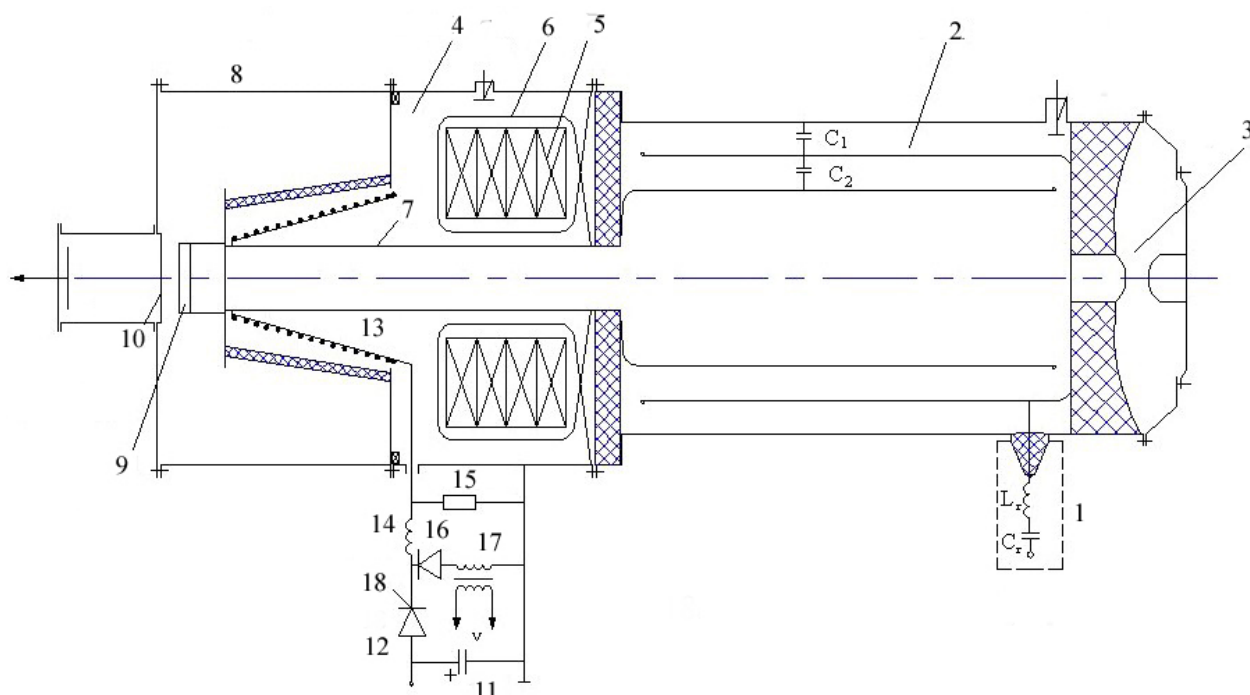


Рис. 18. Принципиальная схема ускорителя ТЭУ-500.

Сердечники и витки крепятся с помощью диэлектрической втулки и боковых пластин, расположенных на катододержателе 7. К анод - катодному промежутку диода (9- катод, 10-анод) дополнительно к виткам 6 автотрансформатора подключен виток, образованный катододержателем 7 и корпусом ускорителя 8. Таким образом, диод (анод-катодный промежуток) оказывается включенным по автотрансформаторной схеме с повышением напряжения в 2 раза относительно выходного напряжения ДФЛ.

Для насыщения ферромагнитного сердечника трансформатора до стадии формирования основного импульса напряжения введен узел принудительного размагничивания. Он состоит из конденсатора 11, тиристора 12, индуктивности размагничивания 13, развязывающей индуктивности 14, шунтирующего сопротивления 15, защитного диода 16 и дросселя насыщения 17.

Ускоритель работает следующим образом: начальное магнитное состояние сердечника согласующего трансформатора задается током, протекающим по цепи индуктивностей 13 и 14, катододержателя 7 и витков 6 при разряде конденсатора 11. Конденсатор 11 предварительно заряжается от внешнего источника до напряжения, обеспечивающего протекание тока размагничивания величиной 150 – 200 А. После зарядки конденсатора на управляющий вывод 18 тиристора 12 узла размагничивания подается импульс запуска с блока управления ускорителем. Тиристор открывается и начинается процесс разрядки конденсатора. В момент перехода тока из цепи тиристора 12 в цепь диода

16 (см. рис. 18), дроссель насыщения 17 формирует импульс на запуск генератора импульсного напряжения, после срабатывания которого начинается формирование основного импульса напряжения.

Для измерения тока, протекающего в нагрузке наносекундного генератора, был использован пояс Роговского (ПР) с обратным витком. Величина постоянной времени пояса Роговского значительно больше длительности регистрируемого импульса тока (100 нс), что обеспечивает его работу режиме трансформатора тока без искажения регистрируемой формы импульса тока. Для измерения напряжения использовали емкостной делитель, расположенный в маслonaполненной камере. Если емкостной делитель разместить в вакуумном объеме диодной камеры, то незначительные утечки тока дают большие помехи сигналу с делителя. Поэтому он размещен в масляном объеме и регистрирует сумму напряжения на диоде (или активной нагрузке) и напряжения на катододержателе. Делитель расположен симметрично катододержателю и имеет емкость 22 нФ. Нагрузкой емкостного делителя является волновое сопротивление кабеля, равное 50 Ом. Постоянная времени емкостного делителя равна 1100 нс, что обеспечивает снижение напряжения из-за разряда емкости делителя за длительность импульса (100 нс по основанию) на величину не более 7%. Емкостной делитель имеет более широкую полосу пропускания, чем резистивный или смешанный делитель [91, 92], что очень важно при измерении сигналов длительностью менее 100 нс.

3.3. Исследование эффективности работы узлов ускорителя.

Высокая надежность и ресурс работы мощного электронного ускорителя определяются, прежде всего, его коэффициентом полезного действия. Любые потери энергии ведут к нагреву и преждевременному разрушению конструктивных узлов ускорителя. Эффективность работы ускорителя оценивали по энергии в разных его узлах [93]:

- энергия, накопленная в генераторе импульсного напряжения;
- энергия, накопленная в двойной формирующей линии;
- выходная энергия наносекундного генератора;
- полная энергия электронного пучка в импульсе.

В разработанном ускорителе в качестве наносекундного генератора использована двойная формирующая линия с деионизованной водой, нагруженная на согласующий трансформатор. Эффективность работы наносекундного генератора мы оценивали как отношение выходной энергии генератора $Q_{НСГ}$ к энергии, накопленной в ДФЛ $Q_{ДФЛ}$. Энергию ДФЛ рассчитывали по формуле:

$$Q_{ДФЛ} = \frac{(C_1 + C_2) \cdot U^2}{2};$$

где C_1 и C_2 – емкости ДФЛ, U – напряжение зарядки ДФЛ.

Величину емкостей ДФЛ рассчитывали исходя из геометрических размеров линии. Значение емкости внутренней линии было также экспериментально определено по величине заряда, переносимого через резистивную нагрузку, при работе ускорителя без автотрансформатора на согласованную резистивную нагрузку. Расхождение расчетных и экспериментальных значений не превышало 10%. Выходную энергию наносекундного генератора рассчитывали из осциллограмм напряжения с емкостного делителя и пояса Роговского. При работе ускорителя без трансформатора ДФЛ нагружалась на диод через обостряющий предразрядник. В обоих режимах ГИН заряжался до одинакового напряжения и энергия, накопленная в ГИН, составляла 380 Дж. Экспериментально получено, что использование трансформатора на выходе наносекундного генератора позволяет значительно (более чем в 2.6 раза) повысить выходную мощность и энергию наносекундного генератора при одной и той же энергии, поступающей из ГИНа (см. таблицу 5).

Эффективность работы наносекундного генератора определяется не только полной энергией, передаваемой в нагрузку, но и отношением энергии, передаваемой в диод в течение основного импульса, к полной энергии на выходе генератора. Энергию генератора, передаваемую в диод в основном импульсе, рассчитывали интегрированием временной зависимости выходной мощности генератора в течение основного импульса. Использование трансформатора позволило также увеличить долю выходной энергии в основном импульсе с 60-65% (без трансформатора) до 93-96%. Это обусловлено согласованием выходного сопротивления наносекундного генератора с импедансом диода к моменту начала формирования основного импульса напряжения. Кроме того, оптимальная скорость снижения напряжения на диоде в течение формирования взрывоэмиссионной плазмы позволяет скомпенсировать снижение импеданса диода при уменьшении величины a -к промежутка разлетающейся плазмой [90].

Исследования показали, что разработанный наносекундный генератор обеспечивает высокую эффективность генерации выходного напряжения (к.п.д. более 80%). К.п.д. генератора практически не меняется в широком диапазоне энергии выходного импульса.

Для анализа эффективности преобразования энергии в различных узлах электронного ускорителя ТЭУ-500 полученные результаты обобщены в таблице 5 и на рис. 19.

Таблица 5. Распределение энергии в импульсе в узлах электронного ускорителя, Дж

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

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

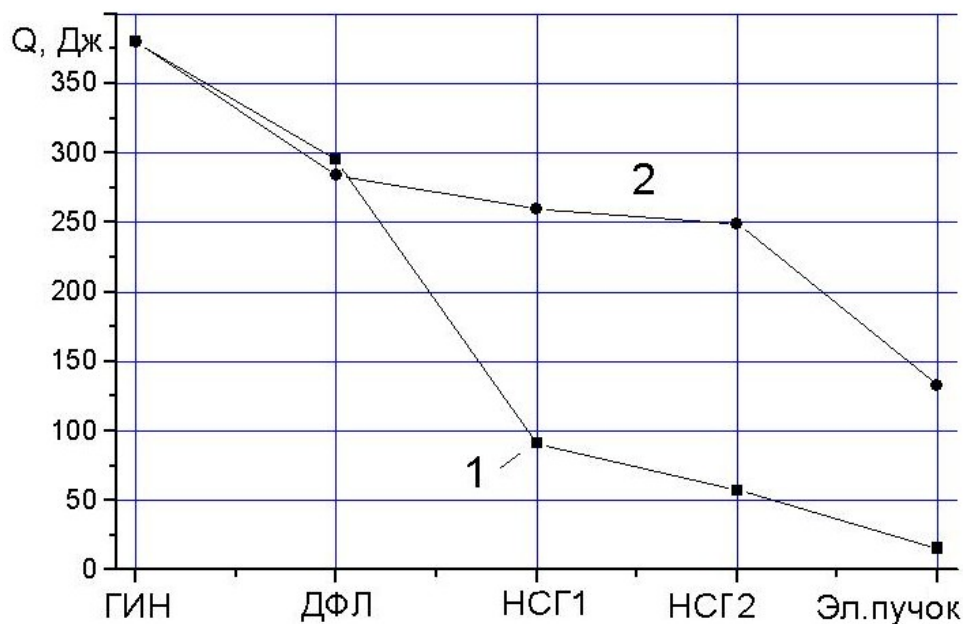


Рис. 19. Распределение энергии в разных узлах ускорителя без автотрансформатора (1) и с согласующим автотрансформатором (2).

Из диаграммы видно, что использование автотрансформатора в разработанном электронном ускорителе позволило значительно повысить эффективность работы наносекундного генератора и ускорителя в целом [94]. Дальнейшее снижение потерь энергии и повышение к.п.д. ускорителя возможно при использовании разрядника формирующей линии с внешним запуском (снижение потерь энергии из-за срабатывания разрядника не при максимальном напряжении) и оптимизации узла вывода электронного пучка из диода.

3.4. Исследование стабильности работы ускорителя.

При исследовании стабильности работы сильноточного импульсного ускорителя с согласующим трансформатором в частотном режиме измеряли выходное напряжение ГИН; выходное напряжение наносекундного генератора; ток, поступающий в нагрузку (ток ПР); ток выведенного электронного пучка. Осциллограммы регистрировали с помощью осциллографа Tektronix TDS3052. Осциллограммы снимали с осциллографа на видеокамеру, затем измеряли максимальное значение каждой осциллограммы и заносили в таблицу. Далее определялась нестабильность амплитуды от импульса к импульсу δ . Величина δ соответствует относительному отклонению U_{\max} от среднего значения при аппроксимации гистограммы законом Гаусса. В диапазон от $U_{\text{cp}} - \delta$ до $U_{\text{cp}} + \delta$ укладывалось 70% всех значений измеренного напряжения (в максимуме). При расчетах использовалось более 500 следующих друг за другом импульсов.

Результаты исследования стабильности работы электронного ускорителя ТЭУ-500 при частоте следования импульсов 0.2 Гц и 0.5 Гц представлены в таблице 6.

Таблица 6. Относительное отклонение параметра от среднего значения.

Параметр	Частота импульсов, имп./с.	
	0.2	0.5
Выходное напряжение ГИН	3%	2.2%
Выходное напряжение НСГ	5%	6.7%
Ток пояса Роговского	8.8%	11.9%
Ток электронного пучка	4.5%	11%

Проведенные исследования показали, что основным нестабильным узлом является наносекундный генератор и диодный узел, которые вносят основной вклад в нестабильность тока электронного пучка.

На рис. 20 представлены гистограммы распределения значений напряжения, формируемого НСГ при различной частоте следования импульсов. Данные сведены в таблицу 7.

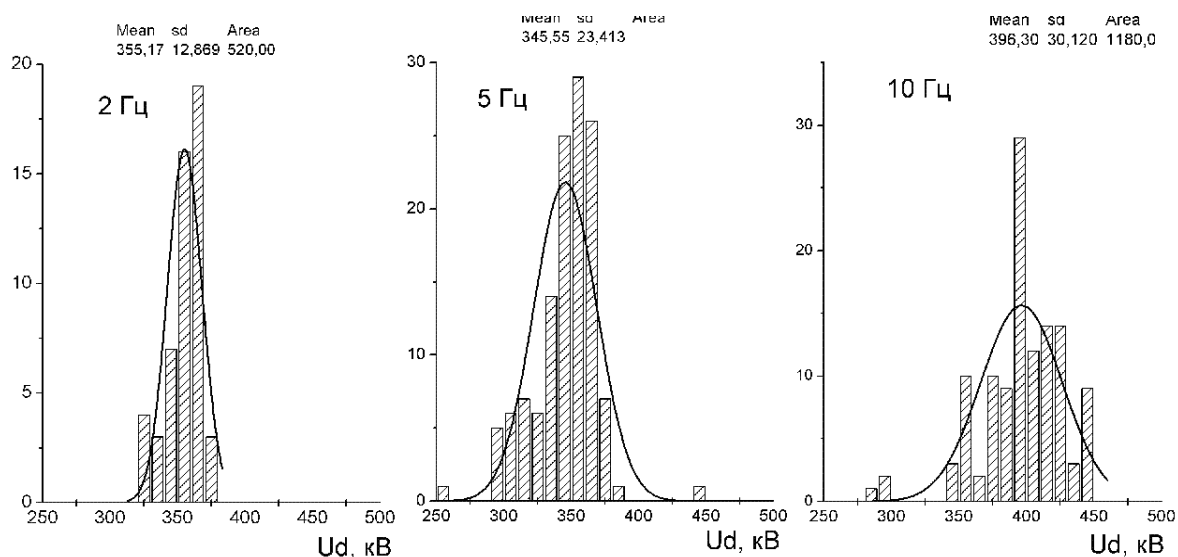


Рис. 20. Гистограммы распределения напряжения, формируемого наносекундным генератором.

Таблица 7

Частота, Гц	U_d , кВ	Разброс, кВ	Разброс, %
2	355	12.8	3.6
5	346	23.4	6.8
10	396	30.1	7.6

С ростом частоты следования разброс амплитуды импульсов, формируемых наносекундным генератором на нагрузке (планарный диод) увеличивается с 3.6% до 7.6%. Среднее значение амплитуды импульса при этом увеличивается на частоте 10 Гц на 11%. Это может быть связано с нагревом газа в основном разряднике, что можно устранить путем продувки разрядника.

Использование принудительного размагничивания сердечника согласующего трансформатора в начале процесса формирования импульса напряжения позволило значительно снизить амплитуду предимпульса. При увеличении тока размагничивания от 0

до 150 ампер амплитуда предимпульса снизилась с 45 кВ до 10-15 кВ при амплитуде основного импульса напряжения 550 кВ. При увеличении тока размагничивания более 150 – 200 ампер амплитуда предимпульса не меняется. Экспериментально нами получено увеличение ресурса работы ускорителя с $10 \div 15$ импульсов до $(1 \div 2) \cdot 10^4$ импульсов без разрушения анодной фольги. Кроме того, экспериментально получено увеличение эффективности передачи энергии формирующей линии в энергию электронного пучка в течение генерации основного импульса напряжения с 90% (без принудительного размагничивания) до 98%. В случае отсутствия предварительного размагничивания на формирование основного импульса расходуется не более 75% энергии, накопленной в формирующей линии.

Разработанный наносекундный генератор обеспечивает высокую эффективность генерации выходного напряжения (к.п.д. более 80%). К.п.д. генератора практически не меняется в широком диапазоне энергии выходного импульса. К.п.д. взрывоэмиссионного диода при этом достигает 60% для выведенного электронного пучка. Если учесть, что часть электронов пучка поглощается поддерживающей решеткой, то эффективность преобразования энергии, подводимой к диоду в течение генерации пучка электронов, в кинетическую энергию электронов, достигает 90%. С увеличением энергии наносекундного генератора, подводимой к диоду, эффективность работы диода растет, что может быть обусловлено снижением потерь энергии электронного пучка в анодной фольге.

Проведенные исследования стабильности работы ускорителя в рабочем режиме показали, что основным нестабильным узлом является наносекундный генератор и диодный узел, которые вносят основной вклад в нестабильность тока электронного пучка. Большой разброс в значениях тока, передаваемого в нагрузку, вероятно, связан с непроизводительными потерями энергии в конструктивных узлах ускорителя.

3.5. Исследование ВАХ планарного диода с взрывоэмиссионным катодом.

Выполненные исследования эффективности работы различных узлов ТЭУ-500 показали, что диодный узел электронного ускорителя является наиболее энергонапряженным узлом, определяющим в основном его ресурс. Поэтому режим работы диодного узла исследован нами наиболее тщательно. Исследования ВАХ диода с взрывоэмиссионным катодом проводятся, начиная с 1970-х годов. Установлено, что электронный ток ограничивается эмиссионной способностью катода и объемным зарядом в анод-катодном зазоре [95, 96]. Очевидно, что режим ограничения тока объемным зарядом более предпочтителен с точки зрения стабильности работы диода. В этом режиме электронный ток определяется только геометрией диода и не зависит от эмиссионной способности катода. Кроме того, в этом режиме распределение тока по сечению пучка будет более однородным.

Поэтому при исследовании ВАХ диода основной целью было определение источника потерь и условий работы диода, при котором влияние эмиссионной способности катода незначительно и ток пучка ограничивается только объемным зарядом в а-к зазоре.

Эквивалентная схема диодного узла электронного ускорителя при работе в режиме генерации пучка показана на рис. 21. Исследования были выполнены для наиболее простой конфигурации диода. Плоский катод диаметром 43 - 60 мм. В качестве анода использовался плоский коллектор ЦФ, который откачивался вместе с диодной камерой до давления не выше $5 \cdot 10^{-4}$ Тор. Для повышения достоверности выполненных измерений одновременно измеряли полный ток, потребляемый диодным узлом, и ток электронного пучка. По потребляемому току определяли импеданс диода и сравнивали его с расчетным значением для данной конфигурации диода (диаметр катода, анод-катодный зазор). По полному току электронного пучка определяли первеанс диода и также сравнивали его с расчетным значением.

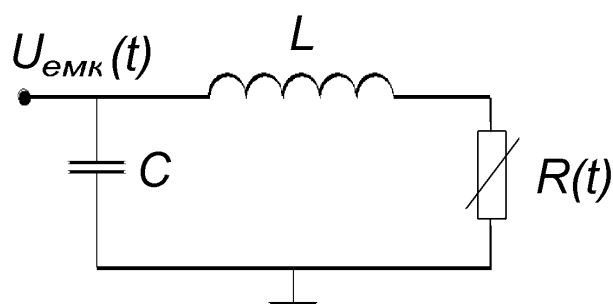


Рис. 21. Эквивалентная схема диодного узла ускорителя при работе на диод.

Многочисленные исследования ВАХ диодов с разными катодами (плоский, острый, многоострый, кольцевой и др.), обзор которых приведен в монографии Месяца Г.А. [96] показали, что электронный ток описывается соотношением:

$$I_{q-л} = A \cdot U^{3/2} \frac{S}{d_0^2} \cdot F \quad (37)$$

где $A = 2.33 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{В}^{-3/2}$, U - напряжение на диоде, S - площадь катода, d_0 - анод-катодный зазор, F - форм-фактор, введенный для согласования экспериментальных данных с известным соотношением Чайлда-Ленгмюра..

При постоянной скорости разлета катодной плазмы, равной v , реальная величина зазора анод-катод будет уменьшаться со временем по закону $d(t) = d_0 - v \cdot t$ [96], тогда первеанс планарного диода ($F=1$) с учетом разлета взрывоэмиссионной плазмы равен:

$$P = \frac{I}{U^{3/2}} = \frac{2.33 \cdot 10^{-6} \cdot \pi \cdot r_0^2}{(d_0 - v \cdot t)^2}$$

Взрывоэмиссионная плазма расширяется и в направлении поперек зазора, что приводит к увеличению площади эмиссионной поверхности. Тогда первеанс диода равен:

$$P = \frac{2.33 \cdot 10^{-6} \cdot \pi (r_0 + v \cdot t)^2}{(d_0 - v \cdot t)^2} \quad (38)$$

Для а-к зазоров от 10 до 17 мм отмечено незначительное увеличение тока, потребляемого диодом, при использовании в качестве анода решетки вместо сплошной пластины. Это указывает на слабое влияние анодной плазмы на компенсацию объемного заряда в анод-катодном промежутке в наших экспериментальных условиях.

3.5.1. Исследование ВАХ планарного диода с графитовым катодом.

Графит чаще всего используется при изготовлении взрывоэмиссионных катодов. В работе [97] при исследовании изменения первеанса планарного диода с графитовым катодом в течение формирования электронного пучка получено, что он равен сумме первеанса плоской части катода и первеанса периферийной области. Первеанс плоской части катода описывался соотношением (38). Для согласования экспериментальных и расчетных данных авторы делают ряд допущений:

- а) электронный ток с периферии катода составляет 40 – 50% полного тока электронов;
- б) скорость разлета катодной плазмы меняется при изменении анод-катодного зазора в диапазоне $(1.8-2.5) \cdot 10^6$ см/с;
- с) при зазоре меньше 3.5 мм анодная плазма вызывает увеличение первеанса диода в течение генерации электронного пучка (60 нс).

Исследования выполнены при изменении импеданса планарного диода от 11 Ом и выше для наносекундного генератора с выходным сопротивлением 4.7 Ом [97], т. е. в режиме рассогласования генератора и нагрузки.

Ранее нами было получено [98], что при работе планарного диода с графитовым взрывоэмиссионным катодом изменение импеданса в начале импульса удовлетворительно описывается соотношением, полученным при условии ограничения потребляемого тока объемным зарядом в анод-катодном промежутке. Но скорость уменьшения импеданса в течение импульса значительно превышала величину, рассчитанную из условия уменьшения анод-катодного зазора расширяющейся катодной плазмой. Исследования были выполнены при больших анод-катодных зазорах (15-22 мм), что соответствует рассогласованию выходного сопротивления генератора с нагрузкой.

При анализе ВАХ диода расчет импеданса выполнен при условии, что диод работает в режиме ограничения тока объемным зарядом, величина анод-катодного промежутка уменьшается, а площадь эмиссионной поверхности увеличивается за счет разлета взрывоэмиссионной плазмы. Расчет выполнен по соотношению:

$$R = \frac{(d_0 - v \cdot t)^2}{2.33 \cdot 10^{-6} \cdot \pi \cdot (r_0 + v \cdot t)^2 \cdot \sqrt{U_{емк}}} \quad (39)$$

Расчет экспериментальных значений первеанса диода выполнен по соотношению:

$$Perv = \frac{I_e}{(U_{емк} - L \cdot \frac{dI}{dt})^{3/2}} \quad (40)$$

Экспериментальные значения импеданса диода определяли по соотношению:

$$R_{эсп} = \frac{U_{емк} - L \cdot \frac{dI_{np}}{dt}}{I_{np}} \quad (41)$$

Скорость разлета плазмы при расчетах по соотношению (39) принимали равной $2.5 \cdot 10^6$ см/с.

На рис. 22 приведены осциллограммы напряжения, приложенного к диоду, и тока электронного пучка, измеренного ЦФ.

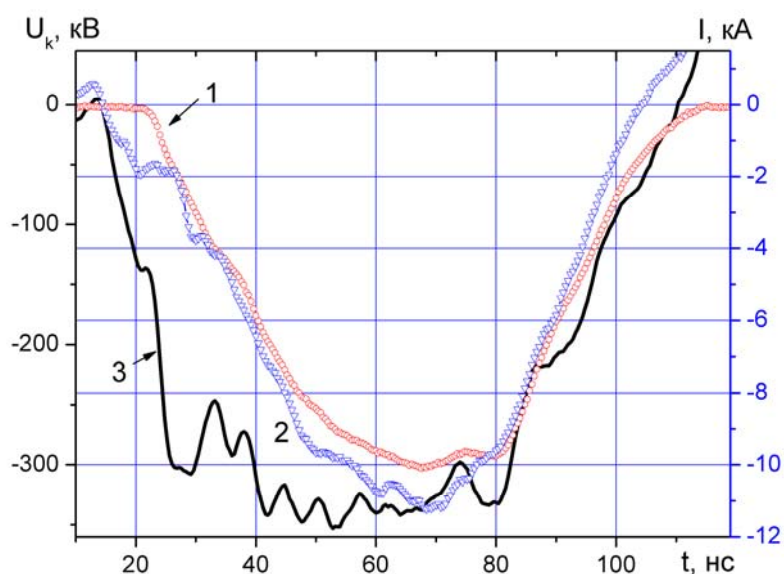


Рис. 22. Осциллограммы тока электронного пучка (1), полного тока диода (2) и напряжения, приложенного к планарному диоду (3). Катод- графит, диаметр 45 мм, зазор 10 мм.

Осциллограммы усреднены по 10 последовательным импульсам, следующим с частотой 0.5 Гц. Планарный диод с графитовым катодом диаметром 45 мм и зазором анод-катод 10 мм имеет импеданс, близкий к выходному сопротивлению наносекундного генератора (35 Ом). На рис. 23 приведены экспериментальные и расчетные значения импеданса диода. В течение первых 10 нс после приложения напряжения к диоду электронный ток очень мал (см. рис. 22), что объясняется задержкой плазмообразования на поверхности графитового катода планарного диода. В течение 20 нс с начала импульса напряжения импеданс диода больше расчетного, что обусловлено процессом формирования однородной плазменной поверхности на катоде. В течение этого времени диод работает в режиме ограничения электронного тока эмиссионной способностью катода.

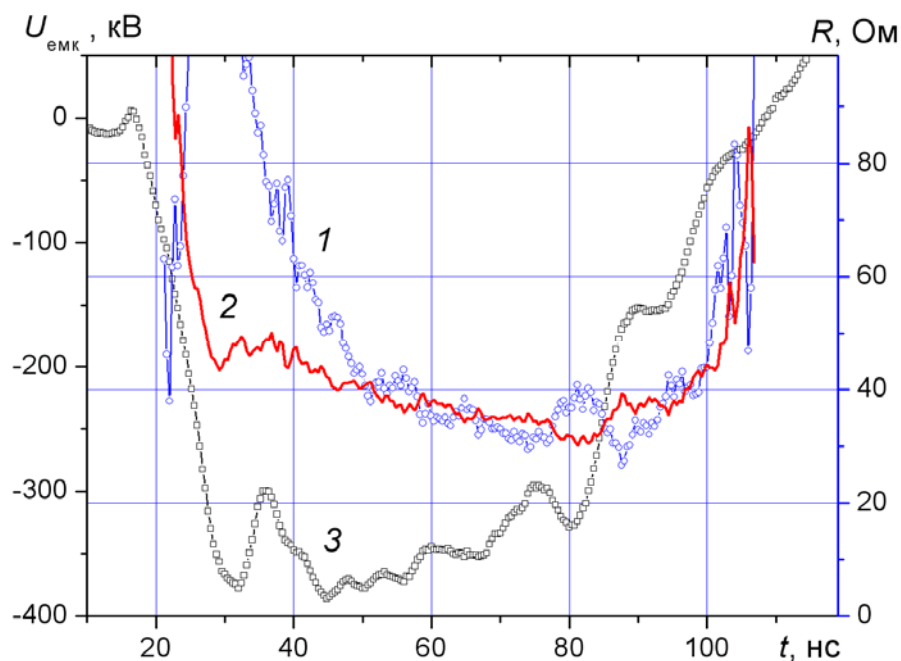


Рис. 23. Экспериментальные (1) и расчетные (2) значения импеданса планарного диода. Кривая 3 – напряжение. Катод - графит, диаметр 45 мм. Зазор 10 мм.

На рис. 24 приведены экспериментальные значения первеанса для диода с графитовым катодом и расчетные по соотношению (38) при разной скорости разлета взрывоэмиссионной плазмы.

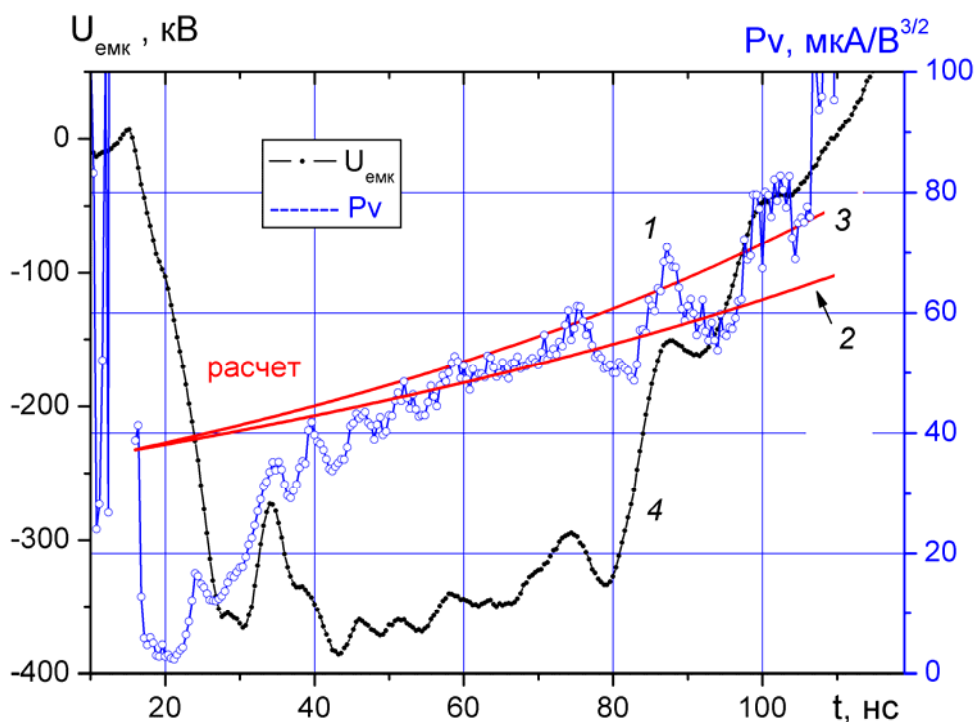


Рис. 24. Экспериментальные значения первеанса планарного диода (1) и расчетные по соотношению (38) при скорости разлета плазмы $2 \cdot 10^6$ см/с (2) и $2.5 \cdot 10^6$ см/с (3). Кривая 4 – осциллограмма напряжения. Катод графит, зазор 10 мм.

Видно, что достигнутая точность измерения первеанса диода позволяет определить скорость разлета взрывоэмиссионной плазмы с погрешностью не более 10%. При снижении

амплитуды импульса напряжения до 300 кВ задержка выхода диода в режим ограничения объемным зарядом возрастала до 35-40 нс.

На рис. 25 показаны экспериментальные и расчетные значения первеанса диода при зазоре анод-катод 15 мм. В экспериментах при изменении анод-катодного зазора энергия, запасаемая в ДФЛ, поддерживалась одинаковой. На рис. 25 показано также изменение импеданса диода в течение генерации электронного пучка при рассогласовании импеданса диода (~80 Ом) с выходным сопротивлением наносекундного генератора (35 Ом). При изменении зазора анод-катод от 10 до 17 мм импеданс диода менялся от 30 до 100 Ом. Совпадение экспериментальных и расчетных значений первеанса диода показывает, что при изменении анод-катодного зазора от 10 до 17 мм электронный ток планарного диода с графитовым катодом ограничивается объемным зарядом в зазоре (кроме начальных 10-20 нс). С увеличением анод-катодного зазора продолжительность периода формирования сплошной плазменной поверхности на катоде растет.

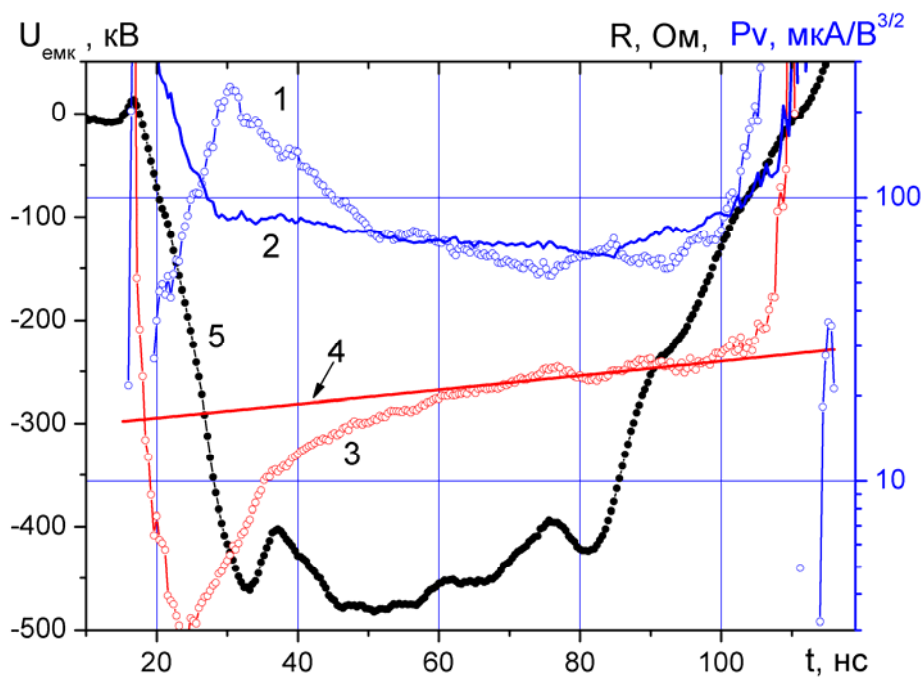


Рис. 25. Экспериментальные (1) и расчетные (2) значения импеданса, экспериментальные (3) и расчетные (4) значения первеанса планарного диода при зазоре анод-катод 15 мм. Кривая 5 – осциллограмма напряжения. Катод диаметром 45 мм, графит.

3.5.2. Исследование диода с многоигльчатым катодом.

Большой интерес представляет работа диода с многоострийным катодом. Наличие неоднородностей на поверхности катода ведет к локальному увеличению напряженности электрического поля и значительному сокращению времени образования взрывоэмиссионной плазмы [99]. В работах [100, 101] показано, что ВАХ системы с плоскими электродами и одиночным катодным факелом, возникшим на месте искусственно созданного микровыступа ($U_0 = 20 - 40$ кВ, $d = 0.3 - 1$ мм), описывается соотношением:

$$I_{ч-л} = 44.4 \cdot 10^{-6} \cdot U^{3/2} \cdot \left(\frac{v \cdot t}{d_0} \right)^2 \quad (42)$$

Это соотношение получается из уравнения (37) при условии, что площадь катода равна $\pi \cdot (v \cdot t)^2$, а форм-фактор $F = 6$. Для многоострийного катода, у которого расстояние между иглами много больше произведения скорости расширения плазмы на длительность импульса напряжения, отдельные иглы можно рассматривать как независимые эмиссионные центры. Тогда из соотношения (42) получим выражение для суммарного первеанса диода при условии, что площадь одиночного эмиссионного центра равна $\pi \cdot (v \cdot t)^2$, зазор анод-катод сокращается движущейся плазмой, скорость расширения плазмы постоянна во всех направлениях в течение формирования электронного пучка. Зазор между анодом и эмиссионной поверхностью будет уменьшаться со временем по закону $d(t) = d_0 - v \cdot t$. В этом случае первеанс диода с N иглами равен:

$$P = \frac{I}{U^{3/2}} = \frac{F \cdot N \cdot 2.33 \cdot 10^{-6} \cdot \pi \cdot (v \cdot t)^2}{(d_0 - v \cdot t)^2} \quad (43)$$

Расчет экспериментальных значений первеанса диода выполнен по соотношению (40), учитывающему падение напряжение на индуктивности диодного узла. Экспериментальные значения импеданса диода определяли по соотношению (41). Расчет импеданса выполнен при условии, что диод работает в режиме ограничения тока объемным зарядом, величина анод-катодного промежутка уменьшается, а площадь эмиссионной поверхности увеличивается за счет разлета взрывоэмиссионной плазмы (соотношение 39).

Были выполнены экспериментальные исследования ВАХ планарного диода с игольчатым катодом, имеющим 140 вольфрамовых игл диаметром 1 мм (рис. 26).



Рис. 26. Фото многоострийного катода с вольфрамовыми иглами.

Высота игл 11 мм, расстояние между ними 4 мм. Общий диаметр многоострийного катода равен 43 мм. На рис. 27 приведены осциллограммы тока и напряжения, а на рис. 28 показаны экспериментальные значения первеанса диода в течение генерации пучка и расчетные по соотношению (43) при $F = 6$ и $v = 3.5 \cdot 10^6$ см/с, кривая (2).

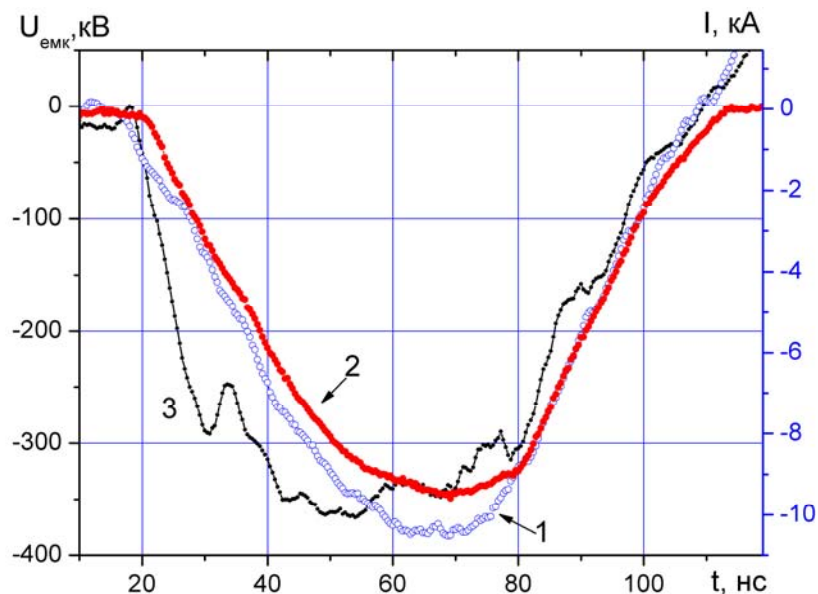


Рис. 27. Осциллограммы полного тока диода (1), тока электронного пучка (2) и напряжения (3). Игольчатый катод, зазор 12.5 мм.

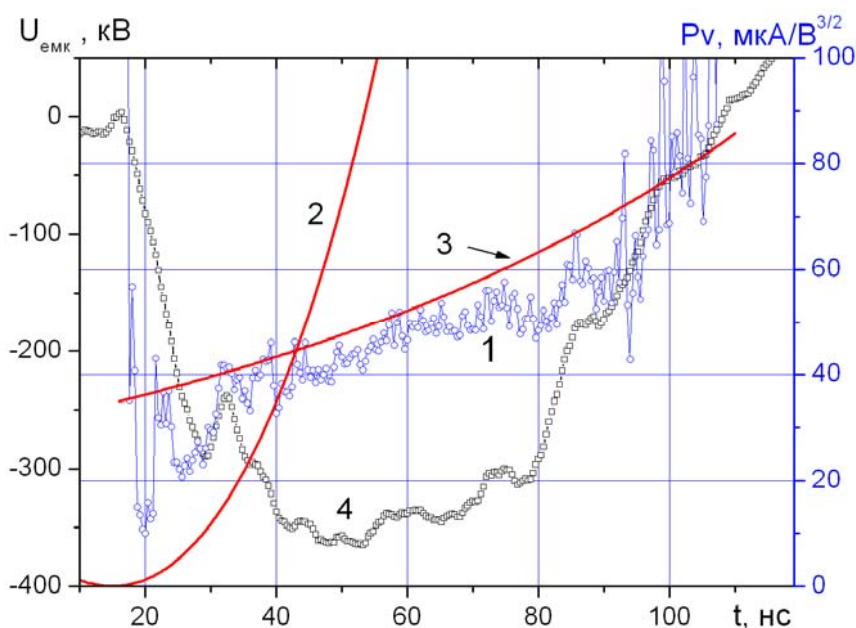


Рис. 28. Экспериментальные (1) и расчетные (2, 3) значения первеанса планарного диода с игольчатым катодом при зазоре 12.5 мм. Кривая 4 - напряжение.

Зависимость (3) соответствует расчету по соотношению (38), описывающему поведение игольчатого катода как однородной эмиссионной поверхности (с начальным диаметром 43 мм), которая расширяется с постоянной скоростью $3.5 \cdot 10^6$ см/с. Для согласования экспериментальных и расчетных данных введен форм-фактор $F = 1.6 \pm 0.05$ в соотношение

(38). Видно, что описание поведения игольчатого катода суммой независимых эмиссионных центров в нашем случае дает значительное расхождение с экспериментальными значениями первеанса диода.

При изменении анод-катодного зазора первеанс диода с игольчатым катодом хорошо описывается соотношением (38) при постоянной скорости разлета плазмы $3.5 \cdot 10^6$ см/с и $F=1.6 \pm 0.05$. На рис. 29 показано изменение первеанса диода в течение формирования электронного пучка при разных значениях анод-катодного зазора. При скорости разлета катодной плазмы $3.5 \cdot 10^6$ см/с соседние эмиссионные центры перекроются только через 40 нс после приложения напряжения к диоду. Но экспериментальные и расчетные значения (для сплошной эмиссионной поверхности) первеанса диода с игольчатым катодом совпадают (в пределах точности измерения) уже через 10 нс (см. рис. 28 и рис. 29).

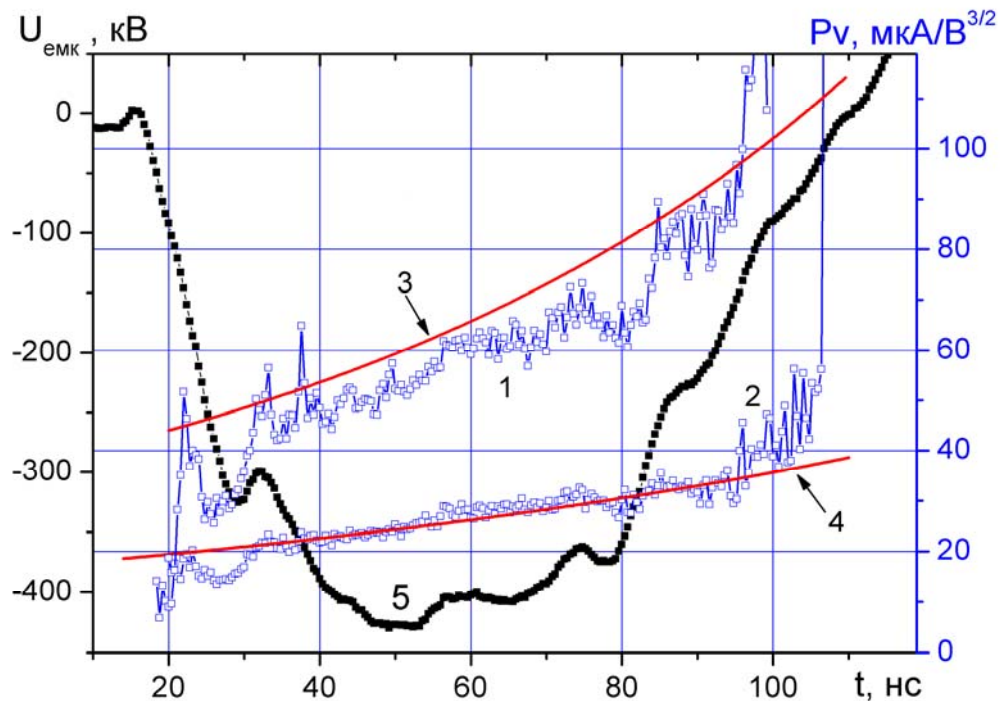


Рис. 29. Экспериментальные (1, 2) и расчетные (3, 4) значения первеанса планарного диода с игольчатым катодом при зазоре 10 мм (1, 3) и 16 мм (2, 4).

3.5.3. Исследование ВАХ планарного диода с катодом из углеродной ткани.

Графитовый катод имеет большой ресурс работы и малую скорость разлета плазмы. Но для образования сплошной эмиссионной поверхности на графите требуется более 20 нс, что усложняет работу диода при генерации коротких импульсов. В [102] предложено использовать углеродную ткань в качестве холодного катода.

Выполненные нами исследования показали, что применение углеродной ткани позволяет значительно ускорить образование сплошной плазменной поверхности на катоде. Исследования были выполнены для планарной конфигурации диода, в качестве анода использовался коллектор ЦФ диаметром 92 мм. На рис. 30 приведены усредненные

осциллограммы напряжения и полного тока электронного пучка для серии 10 импульсов, следующих с частотой 1 имп/с. Видно, что для катода, поверхность которого покрыта углеродной тканью, для образования взрывоэмиссионной плазмы требуется меньшее время, чем для графитового катода.

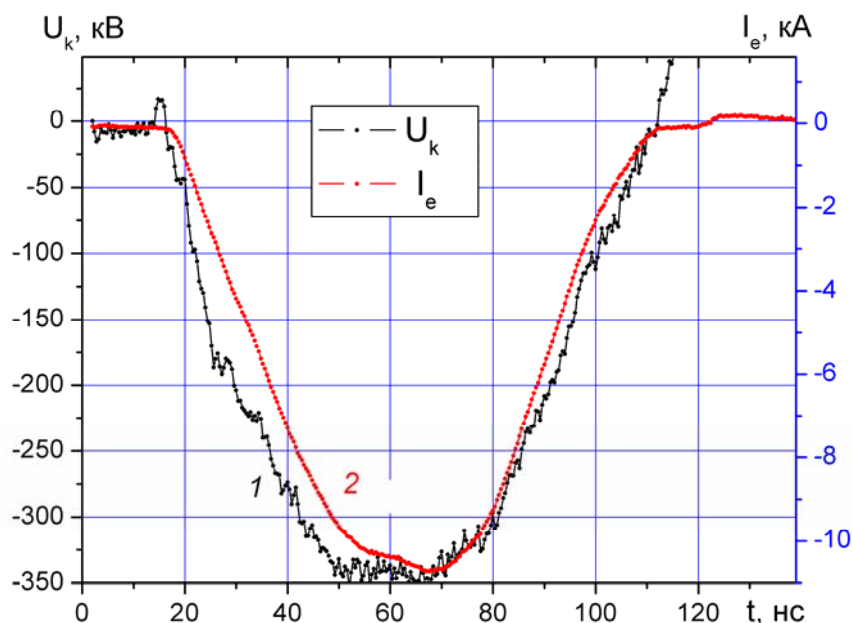


Рис. 30. Осциллограммы напряжения, приложенного к планарному диоду (1) и тока электронного пучка (2). Катод - графитовая ткань, диаметр 45 мм, зазор 10 мм.

На рис. 31 приведены значения первеанса диода, рассчитанные по данным рис. 30. Расчет первеанса диода выполнен по соотношению (38).

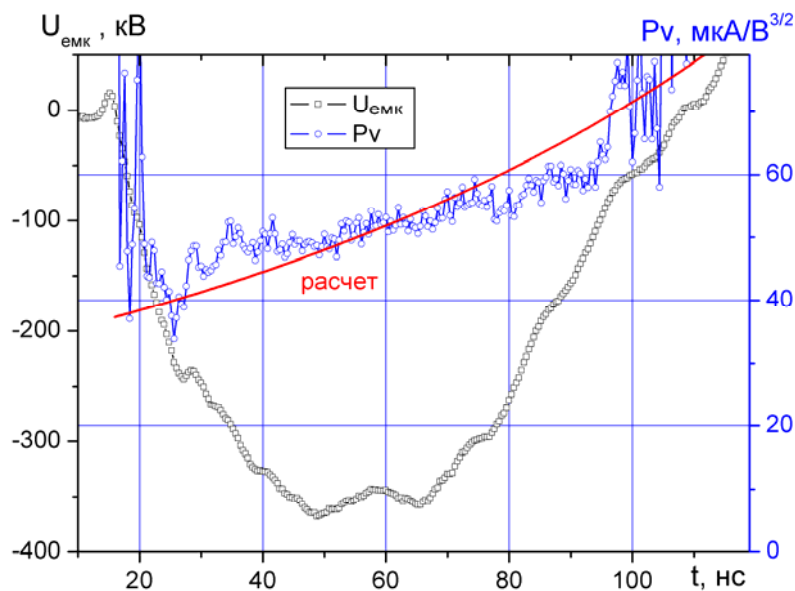


Рис. 31. Экспериментальные и расчетные значения первеанса планарного диода. Катод - графитовая ткань, диаметр 45 мм, зазор 10 мм.

Скорость разлета плазмы при расчетах принимали равной $2.5 \cdot 10^6$ см/с, также как и для графита. Выполненные исследования показали, что уже через 5 нс после приложения напряжения к диоду он выходит в режим работы ограничения электронного тока объемным

зарядом в анод-катодном промежутке. При диаметре катода из графитовой ткани 45 мм и зазоре 10 мм планарный диод обеспечивает согласованный режим работы наносекундного генератора с нагрузкой.

Выполненные исследования первенства планарного диода с многоострийным катодом из различных материалов показали, что при согласовании импеданса диода с выходным сопротивлением наносекундного генератора ВАХ диода удовлетворительно описывается соотношением Чайлда-Ленгмюра при учете разлета плазмы и форм-фактора. Величина скорости разлета взрывоэмиссионной плазмы и форм-фактора определяются только материалом катода и постоянны при изменении анод-катодного зазора и диаметра катода. В таблице 8 приведены полученные значения v и F .

Таблица 8.

Катод	Форм-фактор	Скорость разлета плазмы
Графитовый сплошной Ø45 и 60 мм	1±0.05	2.5·10 ⁶ см/с
Из углеродной ткани Ø45 мм	1.7±0.05	
Многоигольчатый вольфрамовый	1.6±0.05	3.5·10 ⁶ см/с
Медный сплошной	1±0.05	4·10 ⁶ см/с
Медный многоострийный	1.3±0.05	

Наличие микро неоднородностей на поверхности многоострийного катода снижает время, в течение которого ток диода ограничивается эмиссионной способностью катода, с 30-40 нс до 5-10 нс. Это позволяет обеспечить более стабильный режим работы ускорителя.

3.6. Исследование потерь импульсного электронного пучка при его формировании и выводе из диодной камеры ускорителя.

Выполненные экспериментальные исследования и анализ работ других авторов [80, 103] показали, что ресурс работы ускорителя в основном определяется диодным узлом. При выводе электронного пучка из вакуумного объема диодной камеры в реактор наиболее критичным узлом является выходное окно, содержащее анодную фольгу и опорную решетку. К ним предъявляются взаимоисключающие требования – высокая механическая прочность и высокая прозрачность для электронного пучка. Оптимизация конструкции диодного узла требует оценки основных источников потерь выведенного электронного пучка.

Наличие непроизводительных потерь в диодном узле можно определить по балансу токов. Полный ток, поступающий в диодный узел от наносекундного генератора, равен сумме тока выведенного электронного пучка, тока перезарядки емкости диодного узла и тока паразитных потерь. Потери в течение генерации электронного пучка могут быть обусловлены рассыпанием электронов пучка по пути от катода до коллектора цилиндра Фарадея, утечками по поверхности изолятора или паразитными разрядами в вакуумном объеме диодной камеры. Одним из основных источников потерь в диоде (при отсутствии

ведущего магнитного поля) является рассеяние электронов [104]. В работе [97] показано, что электроны в анод-катодном зазоре при отсутствии внешнего магнитного поля рассеиваются на угол более 80° .

3.6.1. Анализ потерь тока электронного пучка при выводе из диодной камеры.

Исследования были выполнены для планарной конфигурации диода с катодом диаметром 45 мм, выполненным из графита или углеродной ткани. В качестве анода использовали плоскую решетку с прорезями шириной 6 мм и прозрачностью 70%. Полный ток выведенного электронного пучка измеряли цилиндром Фарадея. Расстояние между анодной решеткой и коллектором ЦФ составляло 5 мм. В данной серии экспериментов использовали анодную фольгу (Al, 130 мкм). Баланс токов в диоде показан на рис. 32.

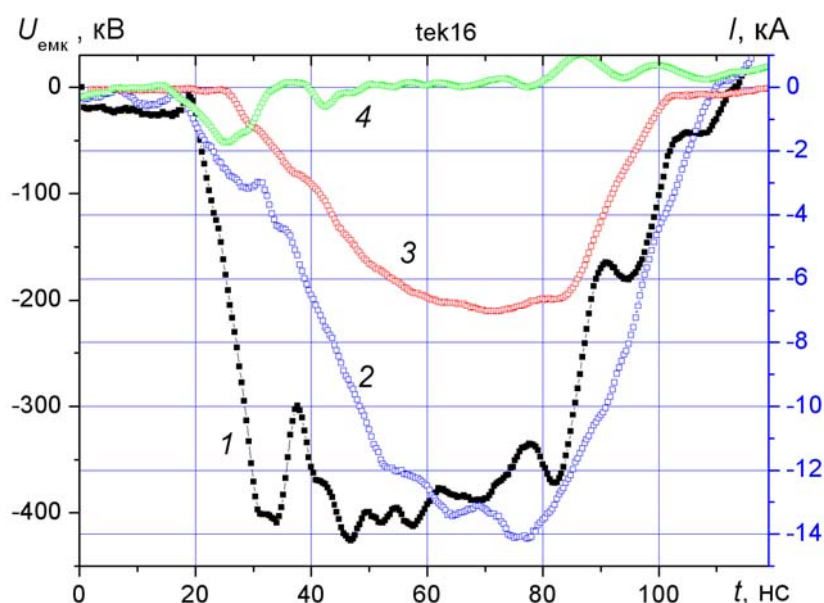


Рис. 32. Осциллограммы напряжения (1), полного тока, потребляемого диодным узлом (2), тока выведенного электронного пучка (3) и тока зарядки емкости диодного узла (4). Катод - графит, диаметр 45 мм, зазор 10 мм.

Ток перезарядки емкости диодного узла рассчитывали по соотношению:

$$I_c = C \cdot \frac{dU_{емк}}{dt} \quad (44)$$

Планарный диод с графитовым катодом диаметром 45 мм и анод-катодным зазором 10 мм имеет импеданс, близкий к выходному сопротивлению наносекундного генератора (35 Ом), что обеспечивало согласованный режим работы диода.

На рис. 33 показано изменение потерь в диодном узле ускорителя в течение генерации электронного пучка. Полные потери (кривая 1) рассчитывали по соотношению

$$K = 100 \frac{I_{np} - I_e - I_c}{I_{np}}, \quad \% \quad (45)$$

где I_{np} – полный ток, I_e – ток выведенного пучка, I_c – ток перезарядки емкости диодного узла.

Для определения потерь электронного пучка в опорной решетке были выполнены измерения, аналогичные данным рис. 32, но без разделительной фольги между решеткой и ЦФ. Потери в опорной решетке в течение генерации электронного пучка, которые рассчитывали по соотношению (45), показаны на рис. 33, кривая 2. Коэффициент потерь электронного тока при этом выше оптической непрозрачности анодной решетки (30%), что может быть вызвано вкладом других источников потерь.

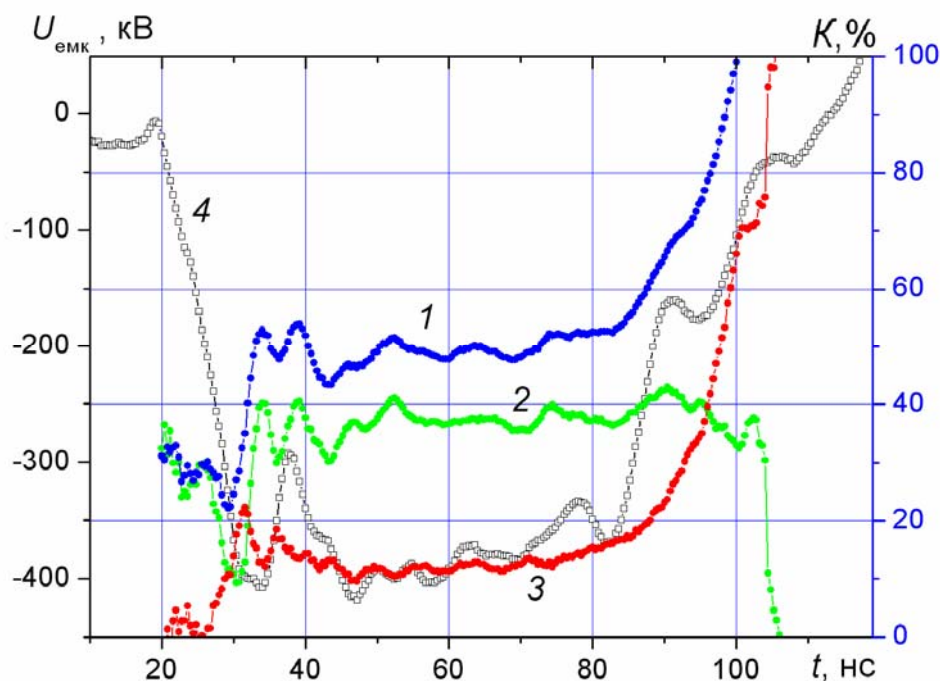


Рис. 33. Изменение потерь тока электронного пучка при выводе из диода в течение генерации электронного пучка: 1- полные потери, 2 – потери в решетке, 3 – потери в фольге. Катод диаметром 45 мм, графит, зазор 10 мм.

Потери электронного пучка при генерации и на пути от эмиссионной поверхности графитового катода до выходного окна диодной камеры не превышают 10%.

Полученные данные позволяют рассчитать потери электронного пучка в анодной фольге как разность полных потерь тока пучка и потерь в анодной решетке (кривая 3 рис. 33). Для диода с графитовым катодом характерно большое время задержки формирования эмиссионной плазмы и электронного пучка относительно фронта напряжения [96], см. рис. 32. В течение периода образования плазмы на поверхности графитового катода импеданс диода очень большой, превышает 200-300 Ом. Наносекундный генератор при этом работает в режиме холостого хода и выходное напряжение резко растет, что характерно для генератора с согласующим трансформатором на выходе [71]. При выводе электронного пучка через разделительную фольгу это позволяет снизить потери за счет снижения доли низкоэнергетичных электронов.

Использование катода из углеродной ткани снижает задержку плазмообразования и начала генерации электронного пучка, но приводит к увеличению потерь электронов пучка в

анодной фольге. Сравнение потерь энергии в диоде для серии экспериментов с разными катодами приведено в таблице 9.

Таблица 9.

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

Выполненные измерения баланса тока в планарном диоде с взрывоэмиссионным катодом показали, что при формировании электронного тока и выводе его из вакуумного объема диодной камеры основной источник потерь – поддерживающая решетка выходного окна. Использование графитового катода позволяет снизить потери электронного пучка в выходной фольге по сравнению с катодом из углеродной ткани.

3.6.2. Анализ потерь тока в диодной камере.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 33, включают потери электронного тока при его формировании и на пути от эмиссионной поверхности катода до выходного окна. Выполненные измерения показали, что эти потери не превышают 10-15%, что сравнимо с точностью выполняемых измерений. Для определения причины потерь и более точной оценки их вклада были выполнены исследования при использовании в качестве анода плоского коллектора ЦФ диаметром 92 мм. На рис. 34 приведены осциллограммы напряжения, приложенного к диоду, и тока электронного пучка, измеренного ЦФ. Осциллограммы усреднены по 10 импульсам, следующим с частотой 0.5 имп/с.

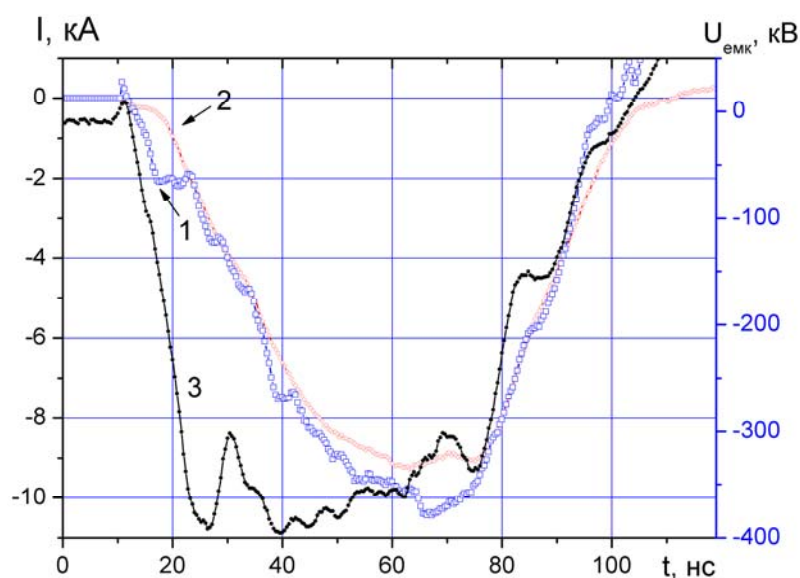


Рис. 34. Осциллограммы полного тока диода (1), тока электронного пучка (2) и напряжения, приложенного к планарному диоду (3). Катод диаметром 45 мм, графит, зазор 10.5 мм.

При анализе баланса токов в диодном узле ускорителя для расчета емкостного тока необходимо выполнить дифференцирование сигнала с делителя напряжения (см. соотношение 44). Но при дифференцировании экспериментальных осциллограмм возникает большой разброс, что снижает точность измерений и усложняет интерпретацию данных. Для устранения дифференцирования был выполнен расчет изменения заряда в диодном узле ускорителя. Увеличение заряда, подводимого к диодному узлу от наносекундного генератора, и заряда, переносимого электронным пучком, рассчитывали интегрированием полного тока, потребляемого диодным узлом, и тока выведенного электронного пучка соответственно. Заряд в емкости диодного узла равен произведению емкости на величину напряжения.

На рис. 35 показан баланс заряда в течение генерации электронного пучка.

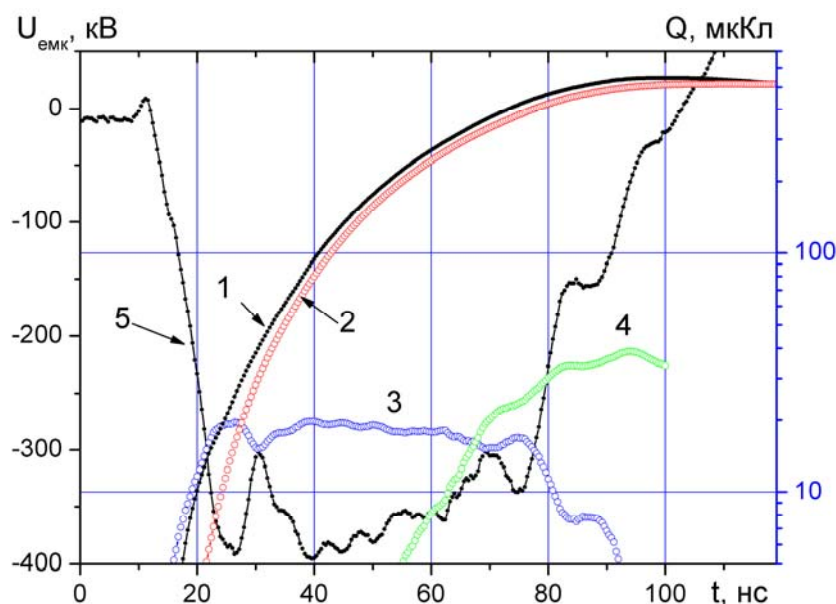


Рис. 35. Баланс заряда в диодном узле в течение генерации электронного пучка: 1 – заряд, поступающий от наносекундного генератора, 2 – заряд, переносимый электронным пучком, 3 – заряд в емкости диодного узла, 4 – потери заряда. Зависимость 5 – напряжение. Катод диаметром 45 мм, графит, зазор 10.5 мм.

Для оценки влияния материала катода аналогичные измерения баланса заряда были выполнены для диода с катодом из углеродной ткани.

На рис. 35 показаны также потери заряда в диодном узле, равные разности заряда, поступающего от генератора, зарядов выведенного электронного пучка и емкости диодного узла. Для определения источника потерь заряда были выполнены измерения баланса заряда при разных значениях анод-катодного зазора. На рис. 36 показаны зависимости потерь заряда в диоде в течение генерации электронного пучка при разных зазорах.

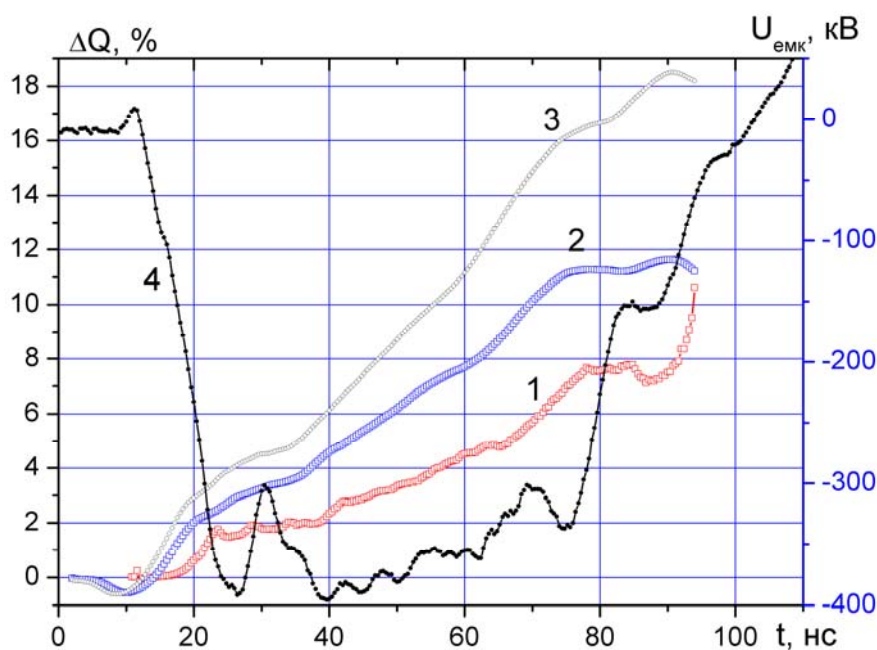


Рис. 36. Изменение потерь заряда в течение генерации электронного пучка, для разных анод-катодных зазоров: 1 – 10.5 мм, 2 – 12 мм, 3 – 15 мм. Зависимость 4 – напряжение. Катод диаметром 45 мм, графит.

Величина потерь заряда нормирована на величину полного заряда, подведенного к диоду от генератора к концу импульса. В режиме согласования импеданса диода с выходным сопротивлением наносекундного генератора (зазор 10-12 мм) величина потерь заряда не превышает 12%. Аналогичные зависимости изменения потерь заряда в течение генерации электронного пучка получены для катодов, выполненных из углеродной ткани, меди, многоострийного медного и вольфрамового катодов. В течение формирования электронного пучка потери заряда линейно увеличиваются, поэтому они могут быть связаны с рассыпанием электронов пучка.

Для определения источника потерь в диодном узле ускорителя также были выполнены измерения потерь заряда к концу импульса напряжения (полные потери) для разных анод-катодных зазоров [105]. На рис. 37 показана зависимость полных потерь заряда в диодном узле от величины анод-катодного зазора для диодов с разными катодами. Потери также нормированы на величину заряда, поступившего в диодный узел от наносекундного генератора. Получено, что потери заряда появляются только при увеличении анод-катодного зазора более 9 мм. Увеличение потерь заряда с увеличением анод-катодного зазора показывает, что эти потери связаны с рассыпанием электронов пучка, а не с процессом генерации пучка. Дополнительные потери заряда в диодном узле ускорителя, кроме потерь из-за рассыпания электронного пучка, незначительны.

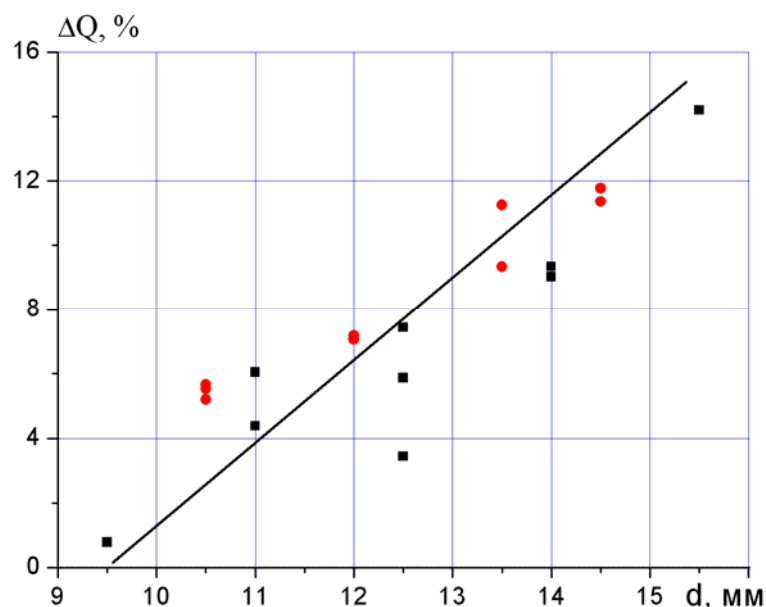


Рис. 37. Зависимость полных потерь заряда в диодном узле от величины анод-катодного зазора. Диаметр катода 45 мм, материал графит (■) и углеродная ткань (●).

Исследования распределения плотности энергии в поперечном сечении с помощью дозиметрической пленки [106] показали, что средняя плотность энергии электронного пучка на выходе планарного диода (за анодной решеткой) меняется незначительно. Допустим, что средняя плотность электронов тоже одинакова по всей площади поперечного сечения пучка и угол рассеяния β не меняется на пути электрона от эмиссионной поверхности до коллектора цилиндра Фарадея. Тогда уменьшение числа электронов, попадающих на коллектор ЦФ, с увеличением расстояния катод-коллектор ЦФ d пропорционально разности площади сечения электронного пучка (при расширении на угол рассеяния β после прохождения расстояния d) и площади коллектора ЦФ. Потери заряда при этом равны

$$\Delta Q = q \cdot \Delta N = q \cdot j \cdot \Delta S = q \cdot j \cdot \left(\pi \cdot (r_k + d \cdot \operatorname{tg} \beta)^2 - S_{\text{цф}} \right)$$

где q – заряд электрона, j – плотность электронного пучка в поперечном сечении (в плоскости коллектора ЦФ), r_k – радиус катода, $S_{\text{цф}}$ – площадь коллектора ЦФ.

Полный заряд электронного пучка, регистрируемый ЦФ, можно записать в виде:

$$Q_e = q \cdot j \cdot S_{\text{цф}}$$

Относительная величина потерь заряда электронного пучка равна

$$\frac{\Delta Q}{Q_e} = \frac{\pi \cdot (r_k + d \cdot \operatorname{tg} \beta)^2 - S_{\text{цф}}}{S_{\text{цф}}} = \left(\frac{r_k + d \cdot \operatorname{tg} \beta}{r_{\text{цф}}} \right)^2 - 1$$

где $r_{\text{цф}}$ – радиус коллектора ЦФ. Тогда

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{1}{d} \cdot \left(r_{\text{цф}} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta Q}{Q_e} + 1 \right)} - r_k \right) \quad (46)$$

На рис. 38 показана зависимость угла рассеяния электронов пучка от расстояния анод-катод для разных катодов.

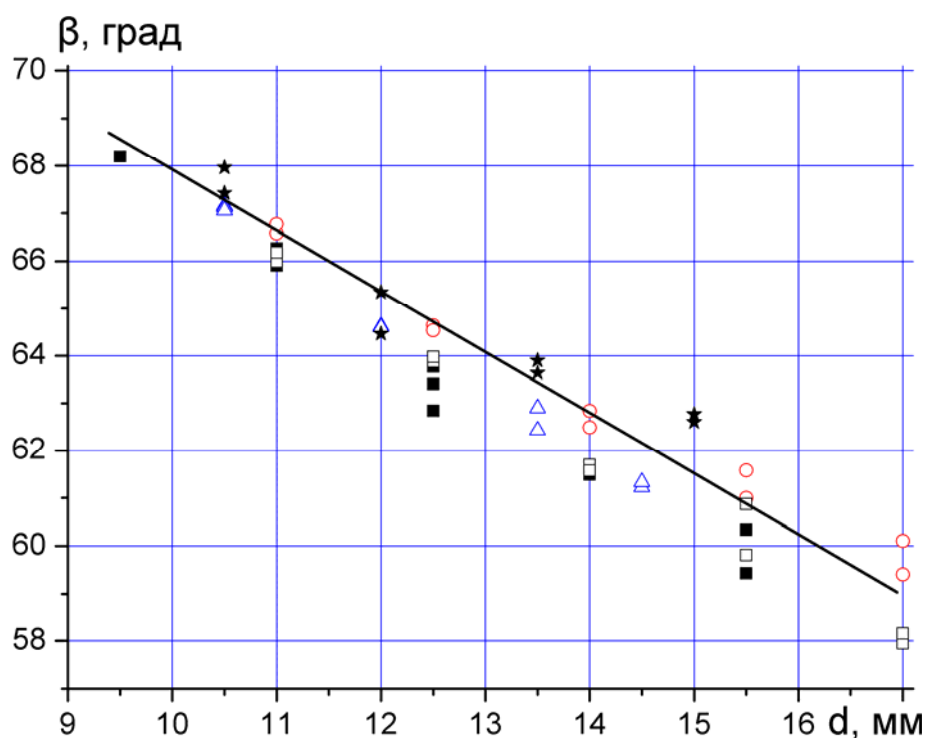


Рис. 38. Зависимость угла рассеяния электронов от величины анод-катодного зазора. Катоды: графитовый, диаметр 45 мм (■) и 60 мм (*), многоострый медный, диаметр 43 мм (o), из углеродной ткани, диаметр 45 мм (Δ), игольчатый, диаметр 43 мм (□).

Расчет выполнен по соотношению (46). Данные рис. 38 соответствуют диоду с катодом диаметром 43-60 мм, выполненным из разных материалов. Снижение угла рассеяния с увеличением анод-катодного зазора может быть обусловлено уменьшением искажения силовых линий электрического поля вдали от катода.

Изменение траектории движения электронов в анод-катодном зазоре плоского диода может быть вызвано искажением электрического поля на периферии диода, собственным магнитным полем тока пучка и электростатическим расталкиванием электронов пучка. Исследования показали, что угол раствора пучка электронов не зависит от величины полного заряда электронного пучка, поэтому основной источник рассеяния электронов в диодном узле — искажение электрического поля на периферии катода.

Выполненные исследования баланса тока и заряда диодного узла электронного ускорителя показали, что основным источником паразитных потерь электронов в планарном диоде является их рассеяние в анод-катодном зазоре, вызванное искажением электрического поля на периферии катода. В режиме согласования импеданса диода с выходным сопротивлением наносекундного генератора величина потерь заряда не превышает 12%. Величина половинного угла раствора пучка электронов составляет 68° при малых анод-катодных зазорах и уменьшается с увеличением зазора до 60 градусов. Значения

угла раствора получены при условии однородной плотности электронного тока и соответствуют максимальному углу рассеяния. При уменьшении плотности тока к периферии электронного пучка основная часть электронов распространяется в пределах меньшего угла раствора. Полученные значения угла раствора пучка электронов можно использовать при проектировании анодного узла ускорителя.

3.6.3. Баланс энергии в диодном узле ускорителя.

Выполненный анализ баланса тока и заряда в диодном узле ускорителя не позволяет определить потери, не вызывающие изменения количества электронов: связанные с омическими потерями в токоведущих деталях, с процессом плазмообразования и другими. В данном разделе приведены результаты экспериментальных исследований баланса энергии планарного диода с взрывоэмиссионным катодом в течение генерации электронного пучка. Исследования были выполнены для планарной конфигурации диода с плоским катодом диаметром 43-60 мм, в качестве анода использовался плоский коллектор ЦФ диаметром 92 мм [107].

На рис. 39 показан баланс энергии в диоде с графитовым катодом и разность подводимой энергии и энергии выведенного из диодного узла электронного пучка.

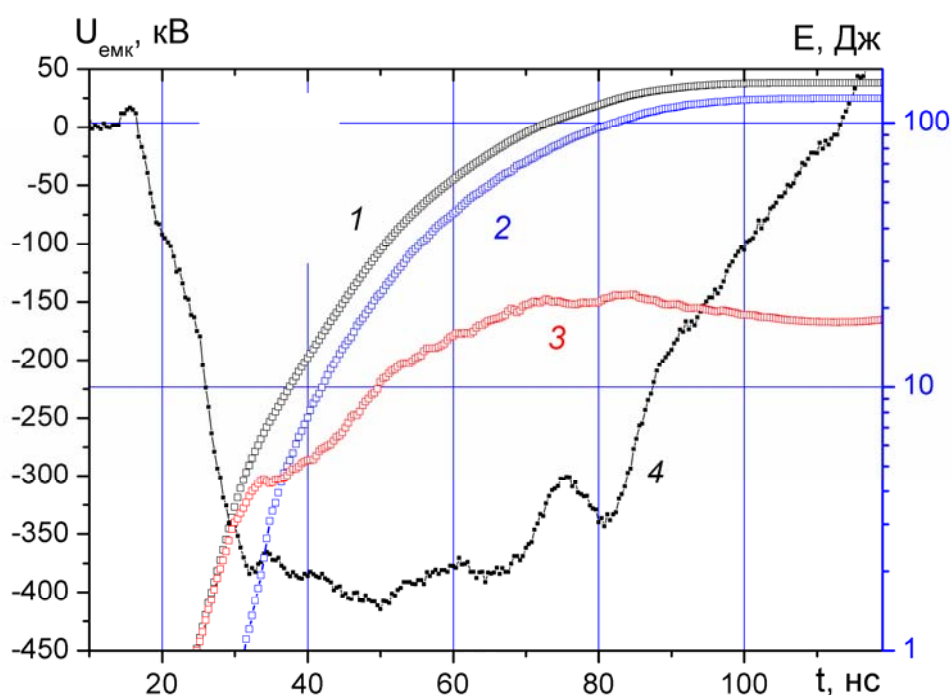


Рис. 39. Изменение энергии, подводимой к диодному узлу (1), энергии электронного пучка (2) и потерь энергии (3) в течение формирования импульса. Кривая 4 — напряжение. Катод — графит, диаметр 45 мм, зазор анод-катод 12 мм.

Видно, что потери энергии в диодном узле происходят в течение всего периода генерации электронного пучка. Эти потери энергии могут быть связаны с образованием взрывоэмиссионной плазмы на поверхности катода и накоплением энергии в емкости и

индуктивности диодного узла. Для анализа источника потерь энергии в диодном узле ускорителя было рассчитано изменение энергии в реактивных элементах диодного узла.

Анализ баланса энергии в диодном узле ускорителя показал, что энергия, накапливаемая в реактивных элементах диодного узла (емкости и индуктивности), используется в дальнейшем для формирования электронного пучка, т. е. происходит ее рекуперация. Снижение потерь энергии в конце импульса связано с выделением энергии, накопленной в реактивных элементах. Но, к сожалению, этот процесс рекуперации не является полезным при выводе электронного пучка из диодного узла через фольгу, так как энергия в реактивных элементах накапливается при большом ускоряющем напряжении на катоде, но преобразуется в кинетическую энергию низкоэнергетичных электронов, которые будут поглощаться в анодной фольге.

Для оценки влияния материала катода аналогичные измерения баланса энергии были выполнены для диода с катодом из углеродной ткани. Так же, как и при работе планарного диода с графитовым катодом, для диода с катодом из углеродной ткани наблюдается рекуперация энергии, накапливаемой в реактивных элементах диодного узла. Почти вся энергия, накапливаемая в емкости и индуктивности, преобразуется в энергию электронного пучка. Но необратимые потери энергии в диодном узле растут в течение всего периода генерации электронного пучка. Выполненные исследования показали, что потери энергии в диоде пропорциональны величине анод-катодного зазора. На рис. 40 показана зависимость потерь энергии $E_x = E - E_e - E_c - E_{инд}$ от величины а-к зазора.

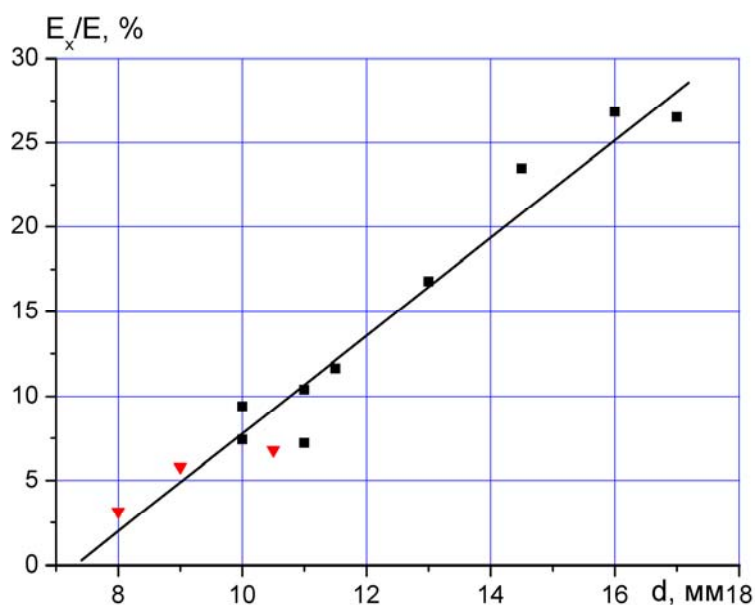


Рис. 40. Зависимость потерь энергии в диодном узле, нормированной на полную энергию, подведенную к диоду, от величины анод-катодного зазора: \blacktriangledown - катод из углеродной ткани, \blacksquare – катод из графита.

На рисунке представлены результаты для диода с катодом диаметром 45 мм, выполненным из графита или графитовой ткани. Общий характер зависимости для катодов из разного материала указывает, что потери энергии в диоде связаны не с процессом формирования взрывоэмиссионной плазмы, а с процессом транспортировки электронов пучка в анод-катодном промежутке.

Выполненные исследования работы планарного диода с взрывоэмиссионным катодом показали, что потери энергии в диодном узле связаны, в основном, с рассеянием электронов периферийной области пучка на пути от эмиссионной поверхности до коллектора цилиндра Фарадея. При работе в согласованном режиме они не превышают 10% от подведенной энергии и увеличиваются до 30% с ростом величины анод-катодного зазора.

3.7. Исследование планарного диода в режиме ограничения эмиссии.

В разделе 3.5.1 приведены результаты экспериментальных исследований планарного диода с взрывоэмиссионным катодом из графита в условиях согласования импеданса диода с выходным сопротивлением наносекундного генератора. Получено, что через 10-15 нс после приложения импульса напряжения (400 кВ, 60 нс) к диоду ток электронного пучка ограничивается только объемным зарядом в анод-катодном зазоре и ВАХ диода описывается соотношением (40) при $F=1$. Исследования показали, что скорость разлета плазмы постоянна в течение генерации импульса электронного тока и составляет $2.5 \cdot 10^6$ см/с для катода диаметром 45 и 60 мм и при разных анод-катодных зазорах.

Изменение величины электронного тока в планарном диоде в течение образования сплошной эмиссионной поверхности малоизученно. В работах [108, 109] выполнен теоретический анализ изменения средней плотности электронного тока в планарном диоде с дискретной эмиссионной поверхностью на катоде в течение ее эволюции от отдельных эмиттеров до сплошной плазменной поверхности.

Допустим, что электронный ток ограничивается объемным зарядом в анод-катодном зазоре с момента подачи напряжения на диод и рост тока электронного пучка обусловлен увеличением эмитирующей поверхности катода от 0 до геометрической площади плоского катода. Такой подход использован авторами работы [108] при моделировании изменения средней плотности электронного тока в течение генерации электронного пучка в планарном диоде с дискретной эмиссионной поверхностью катода. Тогда величину площади эмитирующей поверхности катода можно рассчитать из отношения экспериментальных значений тока электронного пучка к расчетным по соотношению (40):

$$S(t) = S_0 \cdot \frac{I_e}{I_{q-l}} = \frac{I_e \cdot r_0^2 \cdot (d_0 - v \cdot t)^2}{A \cdot U^{3/2} \cdot (r_0 + v \cdot t)^2}$$

где S_0 – геометрическая площадь катода, равная $\pi \cdot (r_0)^2$.

Полученные зависимости при $v = 2.5 \cdot 10^6$ см/с показаны на рис. 41.

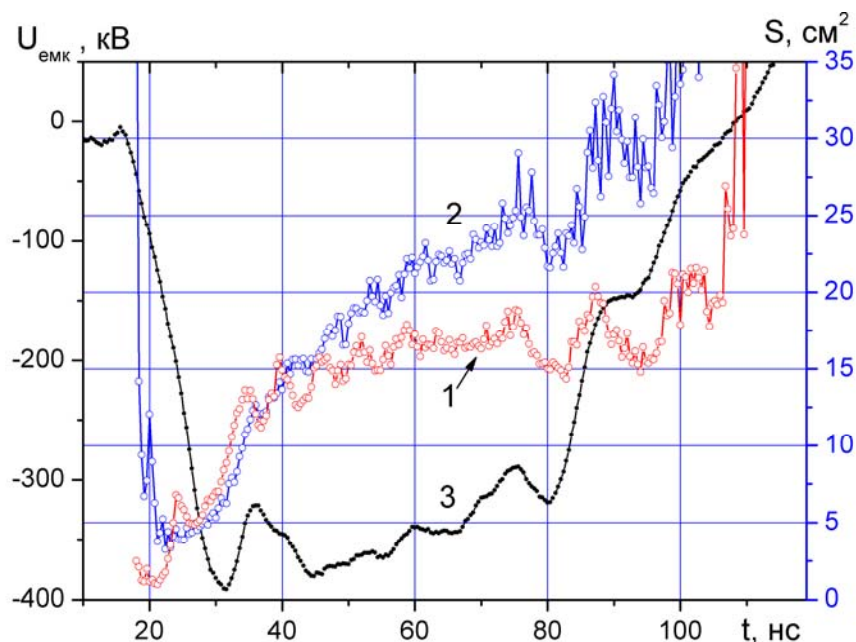


Рис. 41. Изменение площади эмитирующей поверхности катода в течение генерации импульса электронного тока для катода диаметром 45 мм, $S = 16 \text{ см}^2$ (1) и 60 мм, $S = 28 \text{ см}^2$ (2). Кривая 3 – осциллограмма напряжения.

Получено, что для графитовых катодов с разным диаметром в начале генерации электронного пучка процесс увеличения эмитирующей площади идет одинаково. Для катода с меньшим диаметром за длительность импульса напряжения взрывоэмиссионная плазма успевает заполнить всю поверхность катода. Для графитового катода площадью 28 см^2 за 80 нс эмитирующая плазменная поверхность в наших экспериментальных условиях успевает сформироваться только на 80-85% площади катода.

С увеличением анод-катодного зазора скорость образования плазменной поверхности на катоде меняется незначительно. Наличие микронеоднородностей на поверхности катода диаметром 60 мм, выполненного из углеродной ткани, значительно облегчает и ускоряет образование сплошной эмиссионной поверхности. Следует отметить, что скорость увеличения эмитирующей площади на катоде определяется свойствами катода, а не параметрами наносекундного генератора.

При моделировании изменения площади дискретной эмитирующей поверхности были приняты следующие допущения:

- эмитирующие центры расположены на одинаковом расстоянии друг от друга
- они формируются одновременно
- число эмитирующих центров остается неизменным в течение времени

Следовательно, наиболее логичное расположение эмитирующих центров на катоде соответствует сотовой структуре. Количество эмитирующих центров можно определить по соотношению площади катода к площади одного шестигранника. Площадь шестигранника

$$S_6 = 6 \cdot h^2 \cdot \operatorname{tg} 30^\circ = 6 \cdot 0.58 \cdot h^2 = 3.46 \cdot h^2 = 3.46 \cdot (v \cdot t_1)^2$$

Тогда количество эмиттеров

$$N = \frac{\pi \cdot R^2}{3.46 \cdot (v \cdot t)^2} = 0.91 \cdot \frac{R^2}{(v \cdot t_1)^2}$$

где R - радиус катода, t_1 - время соприкосновения соседних эмиссионных центров.

Площадь одиночного эмитирующего центра равна площади окружности с радиусом, равным произведению скорости разлета взрывоэмиссионной плазмы на время с момента образования центра: $S_3 = \pi(v \cdot t)^2$. Но данная зависимость может считаться корректной только до тех пор, пока эмитирующий центр не перекрывается с соседним центром, то есть не выходит за границы шестигранника, в который он вписан. Далее необходимо из площади окружности вычесть площадь 6 сегментов, которые будут выходить за пределы шестигранника. Площадь сегмента равна

$$s = 0.5 \cdot r^2 \cdot (\alpha - \sin \alpha)$$

где r - радиус окружности, α - центральный угол (в радианах).

$$h = r \cdot \cos(\alpha/2) = (v \cdot t) \cdot \cos(\alpha/2) = v \cdot t_1$$

Отсюда получим $\alpha = 2 \arccos(t_1/t)$. Таким образом, суммарная эмитирующая площадь будет вычисляться по формуле:

$$\begin{aligned} S_{расч} &= N \cdot [\pi \cdot (v \cdot t)^2 - 6 \cdot s] = N \cdot [\pi \cdot (v \cdot t)^2 - 6 \cdot 0.5 \cdot (v \cdot t)^2 \cdot (\alpha - \sin \alpha)] \\ S_{расч} &= N \cdot (v \cdot t)^2 \cdot [\pi - 3 \cdot (\alpha - \sin \alpha)] \end{aligned} \quad (47)$$

На рис. 42 показана расчетная зависимость изменения суммарной площади дискретной эмиссионной поверхности. Расчет выполнен по соотношению (47) для катода диаметром 60 мм, скорости разлета плазмы $2.5 \cdot 10^6$ см/с и $t_1 = 70$ нс. На рис. 42 показано также изменение величины форм-фактора, равного отношению экспериментальных значений электронного тока к расчетным по соотношению (37) при $v = 2.5 \cdot 10^6$ см/с. В начальный период времени, когда отношение радиуса эмиссионного центра к расстоянию между соседними центрами менее 0.14 ($t < 20$ нс рис. 42), величина форм-фактора постоянна (в пределах точности измерения) и равна 6. С увеличением размера эмиссионного центра величина F уменьшается до 1, что соответствует сплошной эмиссионной поверхности графитового катода. Аналогичное изменение форм-фактора получено и для других зазоров.

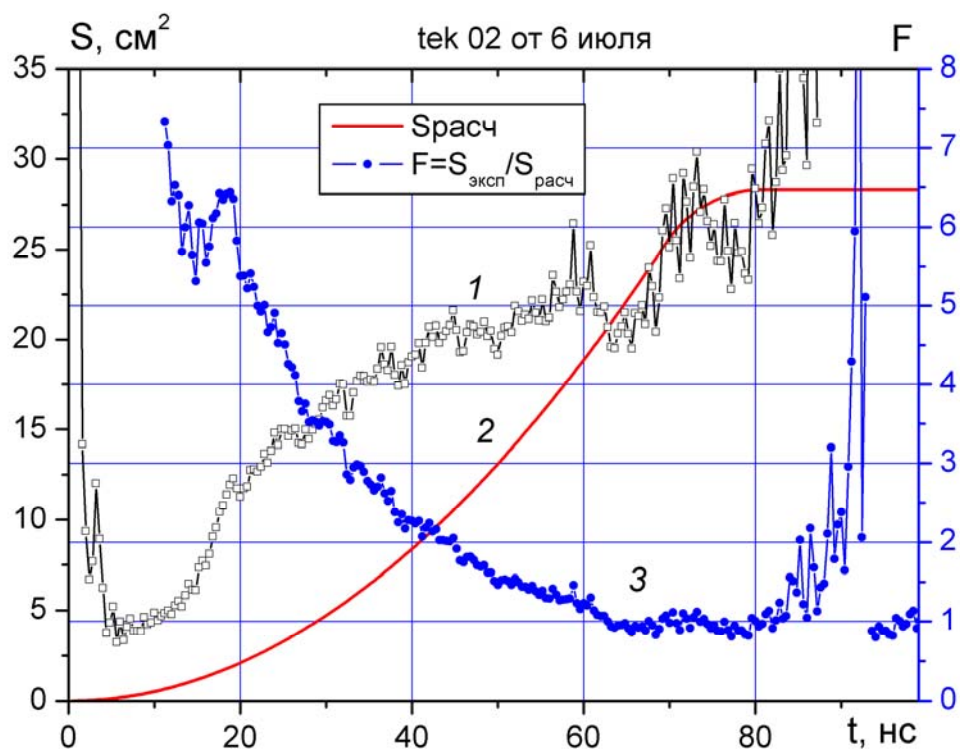


Рис. 42. Экспериментальные (1) и расчетные при $F=1$ (2) значения площади эмитирующей поверхности катода в течение генерации импульса электронного тока для графитового катода диаметром 60 мм при зазоре 12 мм. Кривая 3 – изменение форм-фактора в течение генерации импульса.

Выполненные исследования показали, что экспериментальная ВАХ планарного диода с графитовым катодом в начальный период времени (при дискретной эмиссионной поверхности катода) удовлетворительно описывается модифицированным соотношением Чайлда-Ленгмюра при условии одновременного возникновения отдельных эмиттеров и увеличения их радиуса с постоянной скоростью. В начальный период времени, когда радиус эмиттера гораздо меньше расстояния между соседними эмиттерами, величина форм-фактора соответствует экспериментальным значениям, полученным при исследовании одиночного эмиссионного центра. С ростом размера эмиттеров величина форм-фактора снижается до 1, что соответствует ВАХ диода со сплошной эмиссионной поверхностью на катоде.

3.8. Исследование пространственного распределения плотности энергии импульсного электронного пучка.

На рис. 43 представлено типичное двухмерное распределение плотности энергии импульсного электронного пучка (один импульс), полученное по разработанной методике измерения пространственного распределения энергии пучка [106]. Анодная фольга ускорителя лежит на опорной решетке с прорезями шириной 5 мм. Материал катода - графит.

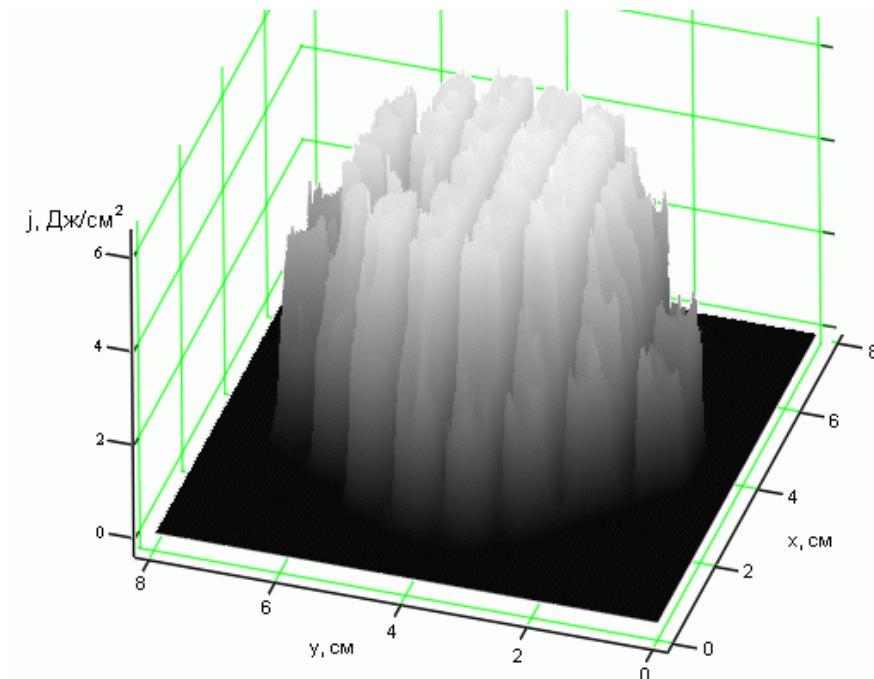


Рис. 43. Двумерное изображение распределения плотности энергии импульсного электронного пучка в поперечном сечении. Материал катода - графит.

На рис. 44 представлены поперечные сечения двумерного распределения плотности энергии электронного пучка.

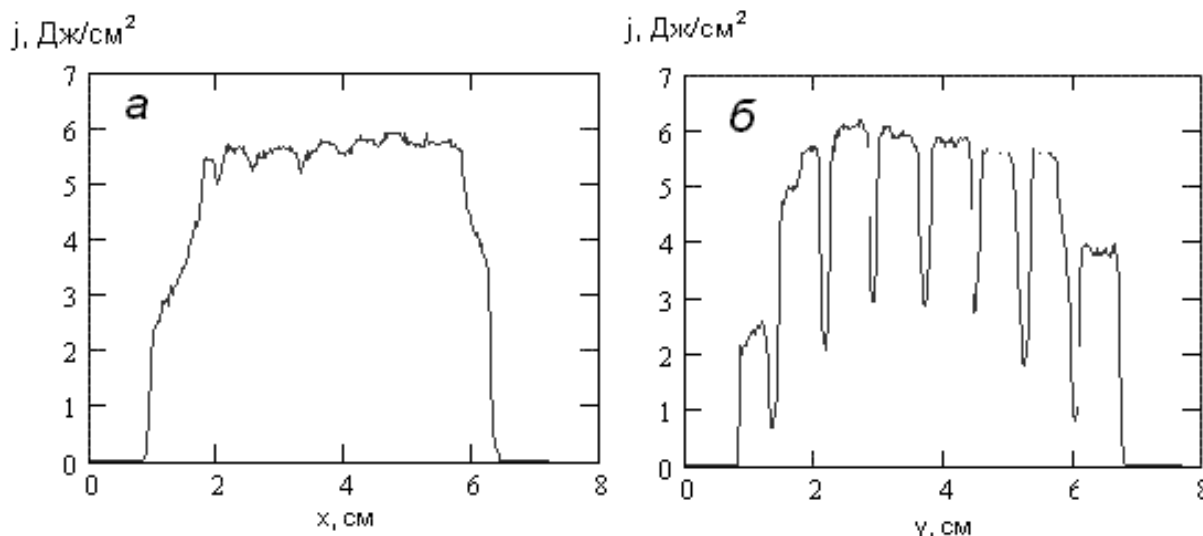


Рис. 44. Распределение плотности энергии электронного пучка по сечениям двумерного изображения рис. 43: а) вдоль прорези в поддерживающей решетке, б) поперек прорезей.

На рис. 44 приведены сечения двумерного распределения плотности энергии электронного пучка вдоль прорези в решетке и поперек ребер жесткости. Отчетливо видны области ребер жесткости поддерживающей решетки шириной 2 мм, которые закрывают дозиметрическую пленку от воздействия импульсного электронного пучка. На рис. 45 приведено пространственное распределение плотности энергии электронного пучка, формируемого диодом с катодом из углеродной ткани.

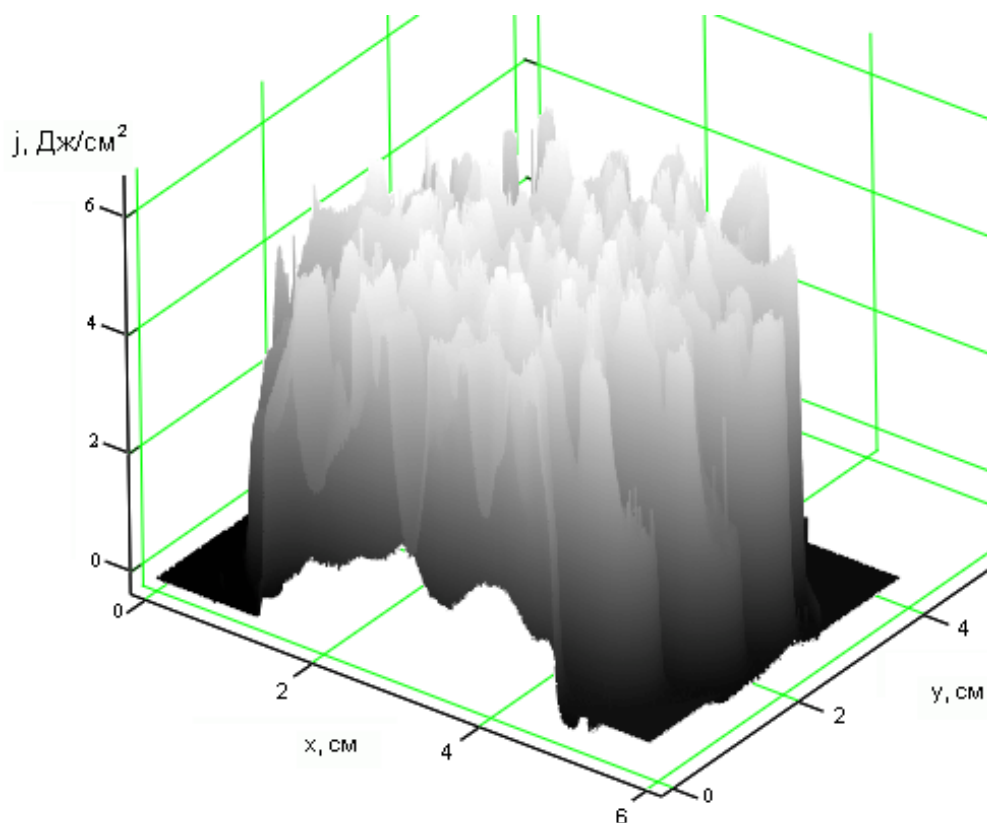


Рис. 45. Пространственное распределение плотности энергии импульсного электронного пучка. Материал катода - углеродная ткань.

Из рис. 43 и рис. 45 видно, что использование дозиметрической пленки ПОР для визуализации сильноточного импульсного электронного пучка позволяет получить пространственное разрешение лучше 1 мм. Характерно наличие микроструктуры электронного пучка, формируемого диодом с взрывоэмиссионным катодом. При использовании графитового катода распределение энергии электронного пучка в поперечном сечении более однородно, чем для катода из графитовой ткани.

3.9. Выводы.

В результате проведенных исследований разработана конструкция и изготовлен сильноточный импульсный электронный ускоритель, предназначенный для проведения плазмохимических процессов в газофазных средах. Выполнены экспериментальные исследования эффективности работы основных узлов импульсного электронного ускорителя с согласующим трансформатором. Выбран оптимальный режим работы, обеспечивающий генерацию электронного пучка с плотностью тока $0.2-0.4 \text{ кА/см}^2$, импульсной мощностью 2-3 ГВт. Обеспечен ресурс работы более 10^4 импульсов и к.п.д. 40-50% при выводе электронного пучка из области генерации в плазмохимический реактор.

Выполнены исследования ВАХ планарного диода с взрывоэмиссионным катодом, изготовленным из разных материалов, в том числе многоострийным. Определен режим работы ускорителя и характеристики диода, при которых он работает в более стабильном

режиме - при ограничении электронного тока объемным зарядом в диоде. Эмиссионная способность катода при этом незначительно влияет на величину электронного тока. Отклонение ВАХ от расчетной величины, обусловленное влиянием периферии катода, не превышает 10%.

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

Разработана феноменологическая модель формирования эмиссионной плазменной поверхности на взрывоэмиссионном катоде. ВАХ планарного диода с графитовым катодом в начальный период времени (при дискретной эмиссионной поверхности катода) удовлетворительно описывается модифицированным соотношением Чайлда-Ленгмюра при условии одновременного возникновения отдельных эмиттеров и увеличения их радиуса с постоянной скоростью. В начальный период времени, когда радиус эмиттера гораздо меньше расстояния между соседними эмиттерами, величина форм-фактора соответствует экспериментальным значениям, полученным при исследовании одиночного эмиссионного центра. С ростом размера эмиттеров величина форм-фактора снижается до 1, что соответствует ВАХ диода со сплошной эмиссионной поверхностью на катоде.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕПНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВНЕШНЕМ ВОЗДЕЙСТВИИ.

Основные закономерности развития газофазных цепных процессов, таких как окисление водорода, крекинг углеводородных газов, парциальное окисление метана и другие, в равновесных условиях хорошо изучено. Инициирование и развитие цепных процессов в условиях внешнего воздействия стало объектом систематических исследований только в последние 10 лет. Изменение условий развития цепного процесса интересно, прежде всего, с точки зрения синтеза новых продуктов.

4.1. 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. Показано, что импульсное возбуждение газовой смеси электронным пучком позволяет сместить первый предел воспламенения в область температур ниже 300К при давлении смеси 100–120 Тор. Измерения поглощенной дозы электронного пучка показали, что температурное смещение первого предела воспламенения при импульсном радиолизе значительно превосходит величину, полученную другими авторами численным моделированием импульсного радиолиза стехиометрической смеси кислорода с водородом. Представлены результаты экспериментального исследования кинетики процесса окисления водорода при воспламенении импульсным электронным пучком. Показано, что процесс имеет колебательный характер, аналогичный режиму холодных пламен при окислении углеводородов. Выполнен анализ возможных механизмов автоколебаний процесса окисления водорода. Показано, что колебания давления в реакторе не могут быть связаны с формированием стоячих акустических волн. Наиболее вероятная причина - неизотермический характер протекающего цепного процесса и нарушение условий развития цепи с ростом температуры. Приведены результаты исследования степени выгорания смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и неравновесной конденсации паров воды.

4.1.1. Исследование периода индукции воспламенения при внешнем воздействии на кислородводородную смесь.

Характерной особенностью цепных процессов является наличие задержки (периода индукции) развития процесса после формирования условий воспламенения. Зависимости периода индукции от исходного давления стехиометрической смеси кислорода и водорода для равновесных условий показаны на рис. 46 [110].

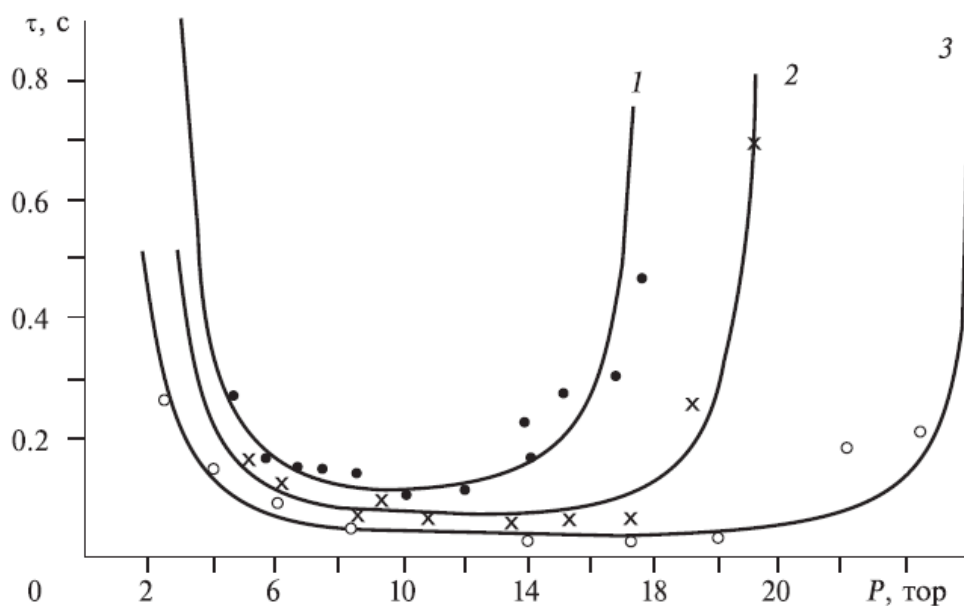


Рис. 46. Связь между периодом индукции воспламенения и давлением смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при различных температурах: 1 - 435 °C; 2 - 445 °C; 3 - 458 °C. Сплошные кривые – расчет [110].

Для уменьшения периода индукции воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в работе [111] 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 водорода. Для энергии лазерного излучения 0.082 эВ/молек. при температуре 300K период индукции по расчетам составляет 0.2 с. При температуре 735K и давлении 1 кПа период индукции воспламенения кислородводородной смеси сокращается при воздействии лазерного излучения с энерговкладом 0.082 эВ/молек. с 150 до 5 мс. В равновесных условиях для воспламенения кислородводородной смеси при таком давлении необходимо нагреть смесь газов до температуры выше 758K (см. рис. 46), что соответствует энерговкладу более 0.13 эВ/молек. кислорода или водорода.

Влияние начального давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ на величину задержки воспламенения в случае возбуждения молекул кислорода излучением с $\lambda=762$ нм при различных значениях плотности излучения исследовано в [111]. Расчеты показывают, что возбуждение молекул кислорода лазерным излучением приводит к значительному уменьшению периода индукции. Например, при энерговкладе 0.15 эВ/молек. и температуре 400K величина периода индукции при давлении 10 кПа в 600 раз меньше, чем при отсутствии излучения. Важно отметить, что величина энергии, идущей на возбуждение одной молекулы кислорода, значительно меньше ее энергии диссоциации. Для диссоциации молекулы O_2 в основном электронном состоянии (этот процесс инициирует цепной механизм воспламенения смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ вследствие образования атомов O) необходимо затратить 5.8 эВ [10].

В работах [112, 113] теоретически рассмотрены особенности инициирования горения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ с добавлением 5% H_2O при возбуждении асимметричных колебаний молекул воды резонансным инфракрасным лазерным излучением ($\lambda = 2.66$ мкм). Показано, что вследствие колебательного возбуждения молекул воды возникают новые интенсивные каналы образования химически активных атомов O, H и радикалов OH. Это приводит к интенсификации цепного механизма горения смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и, как следствие, к существенному уменьшению времени индукции. На рис. 47 приведены схемы формирования цепных процессов.

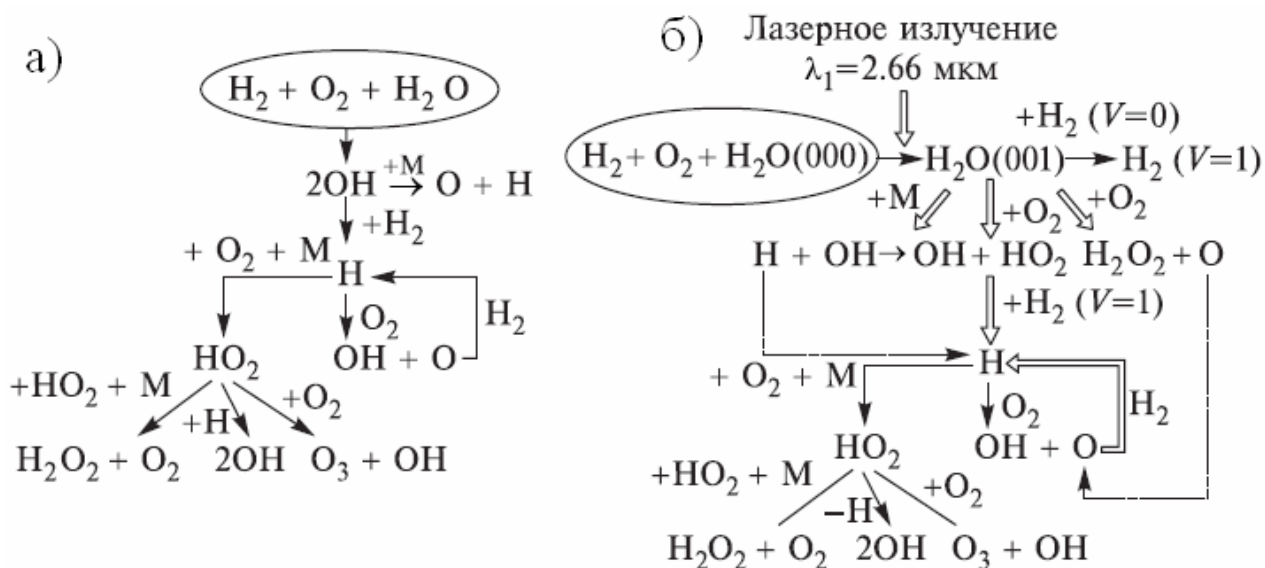


Рис. 47. Схемы формирования цепного процесса при воспламенении смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в случае отсутствия возбуждения молекул H_2O (а) и в случае возбуждения асимметричных колебаний H_2O излучением с $\lambda = 2.66$ мкм (б).

В работе [114] проведен анализ особенностей кинетики горения смесей H_2 - воздух с небольшими (<1%) добавками озона при возбуждении асимметричных колебаний молекул O_3 лазерным излучением CO_2 -лазера с длиной волны 9.7 мкм. Показано, что воздействие излучения приводит к ускорению столкновительной диссоциации молекул O_3 , интенсификации цепного механизма воспламенения, уменьшению периода индукции и к снижению температуры воспламенения. Авторы отмечают, что возбуждение асимметричных колебаний молекул O_3 излучением CO_2 -лазера в $10 \div 10^3$ раз более эффективно, чем рассматриваемый в настоящее время метод инициирования горения, основанный на локальном нагреве среды излучением ИК-диапазона.

В работах [115, 116] теоретически показано, что при инициировании воспламенения водородо-воздушной смеси (5% H_2 + воздух) импульсным сильноточным разрядом в форме высокоскоростной волны ионизации существенно сокращается период индукции воспламенения. По расчетам, при давлении 76 Тор, температуре 770К и энерго вкладе 2.3

мэВ/молек. (0.1 Дж/см^3) период индукции сокращается с 10^3 с (при отсутствии воздействия) до $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}$.

В работе [117] теоретически исследовано поведение стехиометрической водородно-воздушной смеси при воздействии на нее непрерывного ионизирующего излучения. Показано, что с ростом интенсивности облучения и давления период индукции реакции окисления H_2 уменьшается.

В работах [118, 119, 120, 121] представлены экспериментальные исследования изменения периода индукции при воспламенении стехиометрической смеси кислорода и водорода импульсным электронным пучком. Работы выполнены на сильноточном электронном ускорителе ТЭУ-500. Электронный пучок инжектировался в замкнутый реактор - цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 9 см и объемом 1.6 литра. Давление в реакторе контролировали малоинерционным датчиком давления [74, 122]. Изменение давления в реакторе после ввода пучка электронов показано на рис. 48.

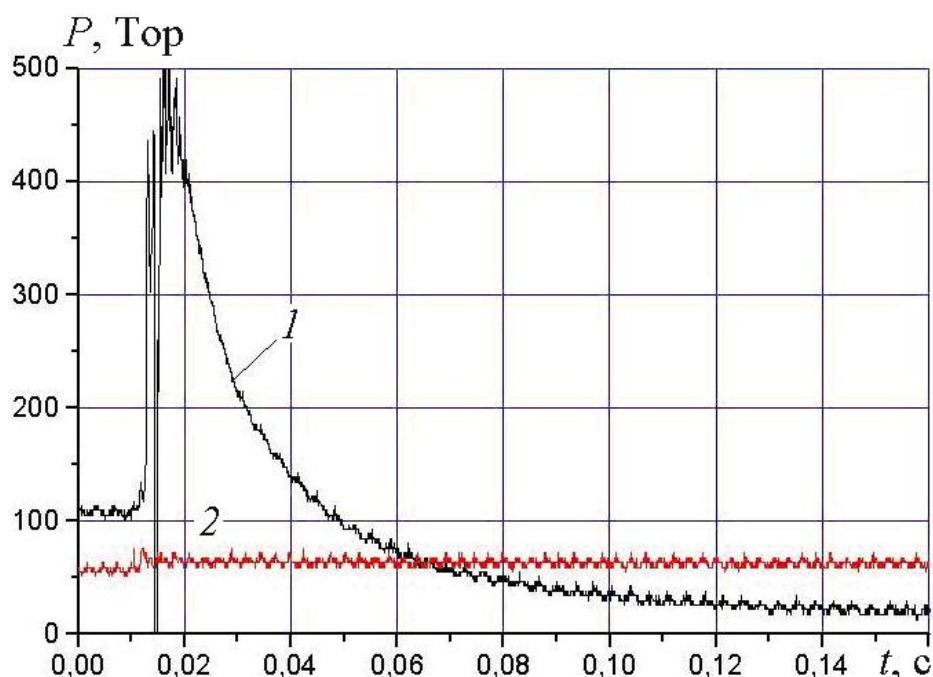


Рис. 48. Изменение давления в реакторе, заполненном стехиометрической смесью кислорода и водорода, после инъекции импульсного электронного пучка при воспламенении смеси (1) и при отсутствии воспламенения (2).

Начальная температура газовой смеси составляла 300К. При начальном давлении в реакторе 110 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 радиолит приводит к значительному сокращению периода индукции. На рис. 49 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.

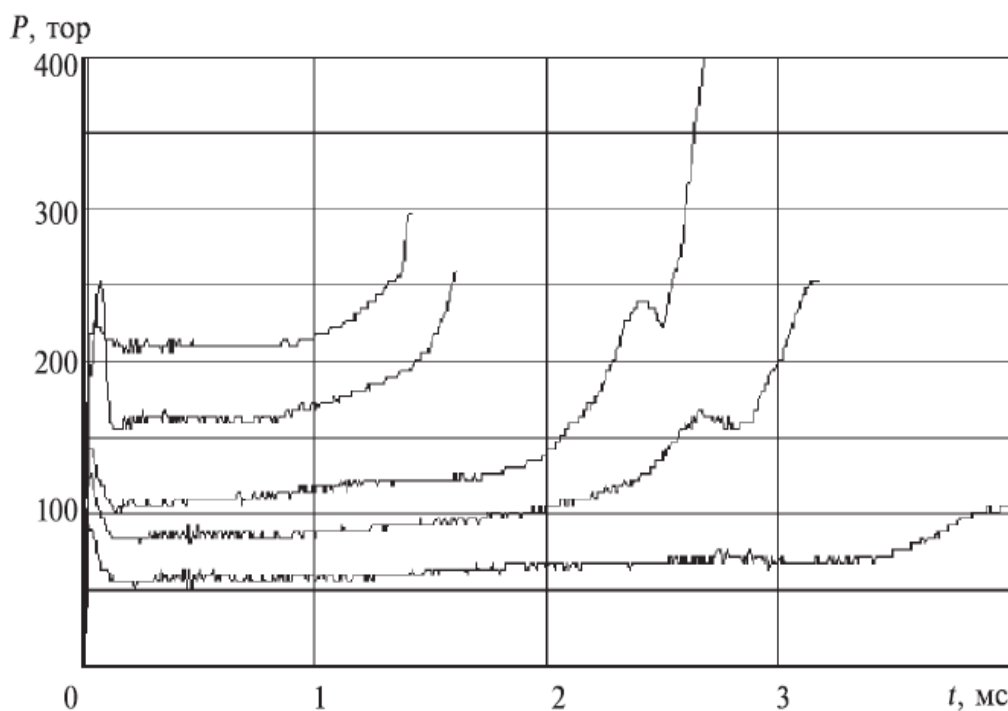


Рис. 49. Изменение давления (начальная часть) в реакторе, заполненном смесью $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при разных исходных давлениях смеси. Начальная температура смеси 300К.

Из рис. 49 видно, что время задержки между моментом инъекции импульсного электронного пучка в реактор со смесью $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и началом существенного увеличения давления в реакторе (период индукции) составляет единицы миллисекунд. Это существенно меньше расчетных значений периода индукции в близких условиях внешнего воздействия. Например, для энергии лазерного излучения 0.082 эВ/молек. (поглощенная доза 260 кГр) при температуре 300К период индукции по расчетам составлял 0.2 с [111].

Аналогично процессам самовоспламенения стехиометрической смеси кислорода и водорода в равновесных условиях [110], при воздействии импульсного электронного пучка обнаружено изменение периода индукции при изменении начального давления смеси газа. На рис. 50 приведена зависимость периода индукции от исходного давления реагентной смеси. Зависимость имеет форму, характерную для цепных процессов - увеличение периода индукции вблизи пределов воспламенения (см. рис. 46). Увеличение объема реактора снижает ингибирующее действие стенок реактора на развитие цепного процесса, что увеличивает скорость развития цепного процесса и соответственно вызывает уменьшение периода индукции (см. кривую 2 рис. 50). Это подтверждает, что в условиях воздействия импульсного электронного пучка на стехиометрическую кислородоводородную смесь окисление водорода осуществляется в цепном процессе.

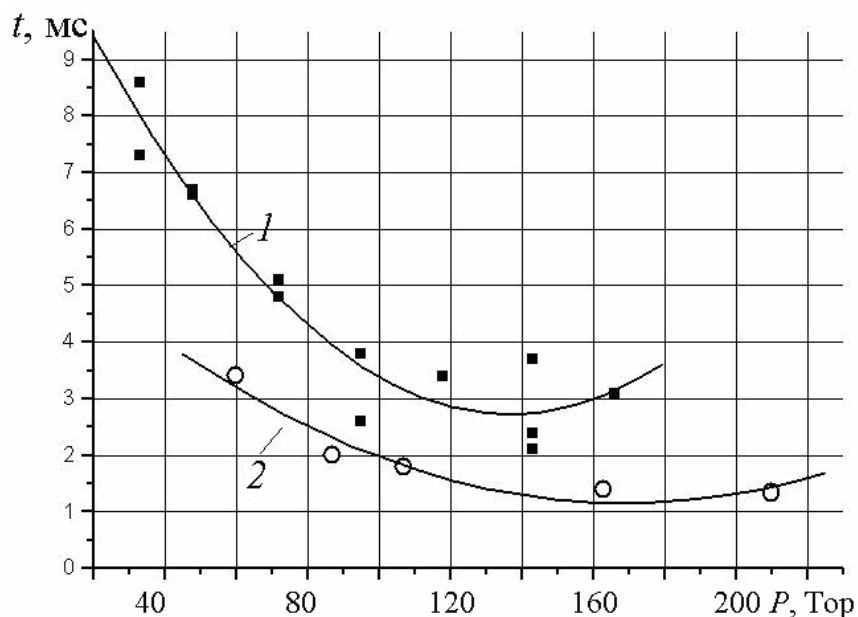


Рис. 50. Зависимость периода индукции от исходного давления смеси газов в реакторе для разных реакторов: объемом 1.6 литра (1) и 3.2 литра (2).

Если при 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. 51 показано более подробно изменение давления в реакторе после ввода электронного пучка в случае отсутствия воспламенения (кривая 2 рис. 48).

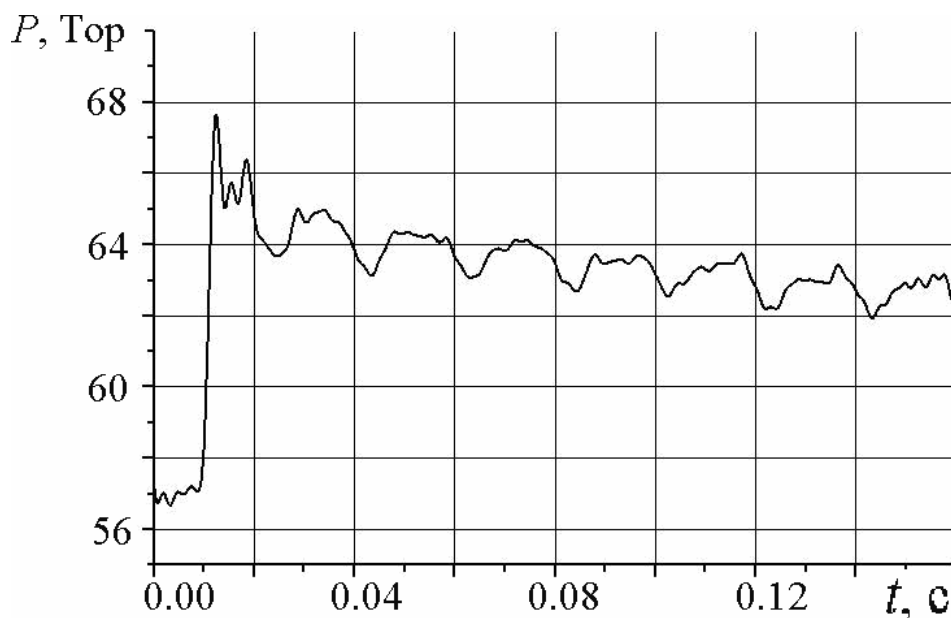


Рис. 51. Изменение давления в реакторе, заполненном смесью кислорода и водорода, после инъекции импульсного электронного пучка при отсутствии воспламенения.

Видно, что уменьшение давления в реакторе (из-за охлаждения газа) после резкого увеличения происходит достаточно медленно и быстродействие датчика давления достаточно для регистрации полного изменения давления в реакторе. Для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при

инжекции электронного пучка в реактор объемом 1.6 л при отсутствии воспламенения (начальное давление газовой смеси $P_0 = 57$ Тор) изменение давления составило 8 Тор (см. рис. 51), 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 величины поглощенной дозы электронного пучка, так как если электронный пучок инициирует реакцию окисления части водорода в смеси, то энергия этой экзотермической реакции даст вклад в нагрев смеси газов в реакторе.

При постоянной плотности электронного пучка на входе реактора величина поглощенной дозы слабо 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 [122]. Поэтому при инициировании воспламенения электронным пучком поглощенная доза также не превышает 114 кГр. Зависимость энергии, поглощенной в объеме реактора (заполненном азотом) от давления азота показана на рис. 52 (кривая 1).

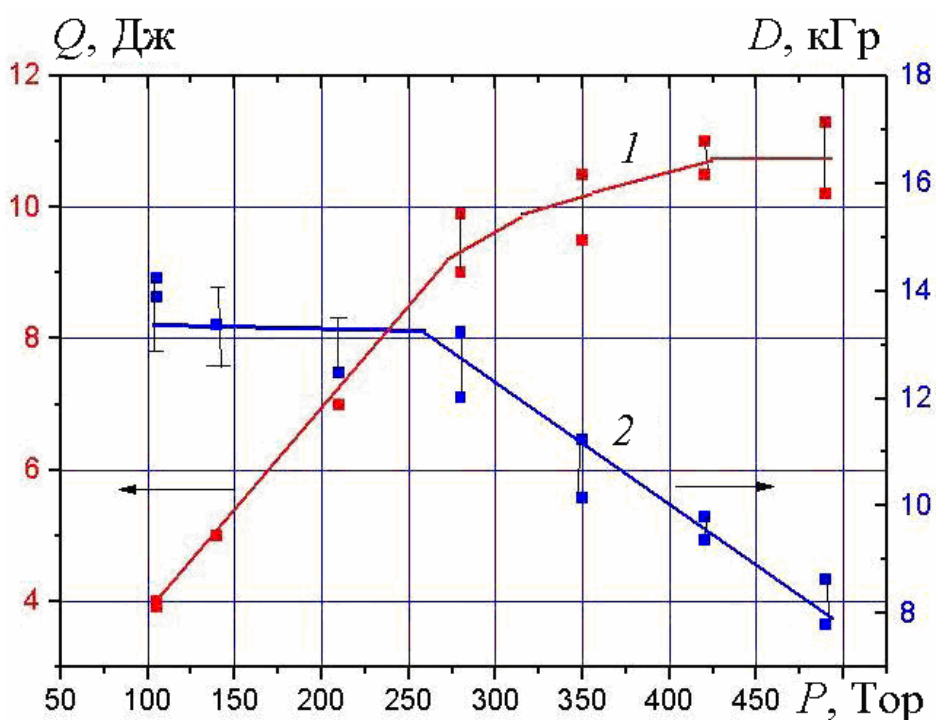


Рис. 52. Зависимость полной энергии электронного пучка, поглощенной азотом (1) и поглощенной дозы (2), от давления в реакторе.

Полученные значения поглощенной дозы в азоте (16.5 ± 0.5 кГр) близки к значениям, приведенным в других работах. Для ускорителя “Терек-1Р” (1.5 МэВ, 15 кА, 35 нс) поглощенная доза равнялась 10.2 кГр (3 мэВ на 1 молекулу). Использование магнитной

“пробки” в конце реактора позволило повысить поглощенную дозу до 18 кГр [123]. На ускорителе, предназначенном для накачки мощных газовых лазеров (2 МэВ, 80 кА, 65 нс), поглощенная доза равнялась 18.5 кГр [124].

Для сравнения эффективности разных видов воздействия на инициирование воспламенения кислородводородной (или водородвоздушной) смеси значения периода индукции для близких условий приведены в таблице 10.

Таблица 10.

Вид внешнего воздействия	Смесь газов	Давление	Температура	Энерговклад, эВ/молекула	Период индукции	
Без воздействия	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6 Тор	730К	0	0.15 с	[110]
Без воздействия	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	25 Тор	730К	0	0.2 с	[110]
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6 Тор	300 К	0.082	0.2 с	[111]
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6 Тор	600К	0.082	0.01 с	[111]
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100 Тор	400К	0.082	0.2 с	[111]
Лазер, $\lambda = 2.66$ мкм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 5\% \text{H}_2\text{O}$	7.6 Тор	300 К			[112, 113]
Импульсный разряд	5% H_2 +воздух	76 Тор	770К	0	10^3 с	[114]
Импульсный разряд	5% H_2 +воздух	76 Тор	770К	0.23	$5 \cdot 10^{-4}$ с	[114]
Импульсный разряд	5% H_2 +воздух	7.6 Тор	400К	2.3	0.1 с	[115 - 116]
Непрерывное ионизирующее излучение	Стехиометрическая водородно-воздушная смесь	380 Тор 0.05 МПа	400К	0.003 (20 кГр)	2 с	[117]
Импульсный электронный пучок	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100 Тор	300К	0.013 (114 кГр)	0.003 с	[118-121]

В области высоких температур, когда воспламенение кислородводородной смеси возможно и при отсутствии внешнего воздействия, лазерное или ионизирующее излучение вызывает резкое ускорение воспламенения и сокращение периода индукции. В области низких температур внешнее воздействие с низким энерговкладом, не превышающим единиц процентов от энергии диссоциации исходных молекул, инициирует воспламенение. Выполненный анализ теоретических и экспериментальных данных показывает, что в сравнимых условиях ионизирующее излучение более эффективно для инициирования воспламенения, чем лазерное. При температуре 400К при воздействии лазерного излучения ($\lambda=762$ нм) необходим энерговклад более 0.08 эВ/молек. для инициирования воспламенения. При непрерывном или импульсном радиолизе воспламенение происходит при энерговкладе ниже 0.01 эВ/молек. Импульсный радиолиз электронным пучком при этом приводит к более значительному снижению периода индукции, чем непрерывное ионизирующее излучение.

При более низкой температуре и меньшем исходном давлении при воздействии импульсного электронного пучка период индукции составил 3 мс, что почти в 1000 раз меньше, чем для непрерывного излучения (см. таблицу 10).

4.1.2. 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 700К [110]. В работе [111] показано, 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/молекулу) при давлении 100 Тор температура воспламенения смеси должна снизиться до 300К. Температуру воспламенения в первом приближении авторы определяли из равенства периода индукции и времени диффузии атомов водорода из области возбуждения.

В работе [112] теоретически рассмотрены особенности инициирования горения смесей $H_2+O_2+H_2O$ при возбуждении асимметричных колебаний молекул воды резонансным инфракрасным лазерным излучением. Показано, что вследствие колебательного возбуждения молекул возникают новые интенсивные каналы образования химически активных атомов O , H и радикалов OH , что приводит к интенсификации цепного механизма горения смесей $H_2+O_2+H_2O$ и, как следствие, к уменьшению температуры воспламенения. Даже при небольшой энергии излучения, подведенной к газу (2.5 Дж/см²), температура 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 540К по сравнению с 750К при отсутствии внешнего облучения.

В работах [115, 116] теоретически показано, что при инициировании воспламенения водородо-воздушной смеси импульсным сильноточным разрядом в форме высокоскоростной волны ионизации при энерговыкладе 810 кГр (0.1 Дж/см³) и давлении 100 Тор, предел воспламенения может быть понижен на 300-500 градусов (нач. температура 800-2500 К).

В работе [117] также теоретически исследовано поведение водородно-воздушной смеси при воздействии на нее непрерывного ионизирующего излучения. Расчеты показывают, что при начальной температуре смеси 300К 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 [125] методом численного моделирования изучалось влияние начальной концентрации свободных радикалов и скорости радиолиза молекулярного водорода и кислорода на смещение пределов воспламенения стехиометрической кислородоводородной газовой смеси. Рассчитаны значения минимальной начальной концентрации (импульсный радиолиз) и минимальной скорости генерации (непрерывный радиолиз) атомов водорода и кислорода, с которых начинается уменьшение температуры воспламенения газовой смеси. Показано, что наиболее чувствительной к скорости радиолиза молекулярного водорода и кислорода является температура воспламенения в области первого и второго пределов. Результаты численного моделирования [125] показали, что заметное смещение пределов воспламенения при импульсном радиолизе начинается с величины начальной мольной доли атомов водорода в смеси $[H]_0 > 10^{-4}$. При $[H]_0 = 0.002$ температура воспламенения в области первого предела должна уменьшиться на 100-140 градусов.

Рассчитаем поглощенную дозу электронного пучка при начальной мольной доле атомов водорода (в смеси $2H_2+O_2$) $[H]_0 = 0.002$. При радиационном выходе атомов водорода, равном 14.2 на 100 эВ [6] для наработки в 1 моле (при нормальных условиях) $0.002 \cdot N_A = 1.2 \cdot 10^{21}$ атомов водорода необходима энергия электронного пучка, равная 1352 Дж. Для массы газа в 1 моле 12.2 г поглощенная доза равна 110 кГр. Это величина поглощенной дозы электронного пучка, затраченной на разложение только молекул водорода. В смеси кислорода с водородом инжектируемый электронный пучок будет рассеиваться не только молекулами водорода, но и кислорода. Для оценки полной поглощенной дозы учтем, что потери энергии одного электрона с кинетической энергией 0.5 МэВ в водороде равны 4.2 МэВ·см²/г, а в кислороде – 1.8 МэВ·см²/г [126]. Тогда для стехиометрической смеси кислорода и водорода потери энергии электрона с энергией 0.5 МэВ на 1 см пути за счет рассеяния на молекулах кислорода в 3.4 больше, чем при рассеянии на молекулах водорода (с учетом плотности компонент газовой смеси). Поэтому поглощенная доза электронов пучка, необходимая для наработки относительной мольной доли атомов водорода $2 \cdot 10^{-3}$ в стехиометрической смеси водорода и кислорода будет равна 480 кГр.

В работах [118-121] представлены экспериментальные исследования по иницированию воспламенения стехиометрической кислородоводородной смеси импульсным электронным пучком. Работы выполнены на сильноточном электронном ускорителе ТЭУ-500. При инжекции электронов (поглощенная доза не более 114 кГр) воспламенение смеси газов происходит уже при комнатной температуре (см. рис. 48). Температурное смещение первого предела воспламенения значительно превосходит расчетные значения, приведенные в работе [125] 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 градусов и составлять 600К.

Расхождение расчетных и экспериментальных данных может быть обусловлено разными условиями эксперимента. В работе [125] 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) [110]. Коэффициент аккомодации для пирекса ($1\cdot 10^{-4}$) почти в 10 раз меньше коэффициента аккомодации для нержавеющей стали [38]. Поэтому при возбуждении электронным пучком смеси кислорода с водородом в реакторе из нержавеющей стали воспламенение должно происходить при более высокой относительной концентрации атомов водорода, чем в реакторе из пирекса и, соответственно, при более высокой поглощенной дозе, чем рассчитано в работе [125].

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 800К. Оценим массу газовой смеси $2\text{H}_2+\text{O}_2$, которую может нагреть электронный пучок до 800К. В наших экспериментальных условиях в газовой смеси поглощается 6.5 Дж энергии электронного пучка, что достаточно для нагрева до 800К $4.5\cdot 10^{-4}$ моля стехиометрической смеси кислорода и водорода или 10 см^3 . Минимальному времени распространения фронта пламени соответствует зажигание в центре реактора по всей его длине. Тогда вся газовая смесь выгорит за минимальное время. При длине реактора 25 см объем в 10 см^3 соответствует диаметру области зажигания 7 мм. При экспериментальных исследованиях мы измеряли диаметр электронного пучка при транспортировке вдоль реактора по отпечатку на дозиметрической пленке. При изменении давления газа в реакторе от 10 Тор до 1000 Тор диаметр пучка изменялся незначительно и составлял 5 см [127].

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

давления в реакторе. Экспериментально нами получено, что длительность фронта роста давления в реакторе составляла 1-1.2 мс и слабо зависела от исходного давления в реакторе (см. рис. 48 и рис. 51). 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 300К составляет 8.8 м/с [128]. Нормальная скорость распространения фронта пламени зависит от давления по соотношению [129]:

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

где v_0 – нормальная скорость горения при давлении p_0 .

Для быстро горящих смесей $m > 0.25$ при $v > 8$ м/с [129]. 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 [122]. Во всех экспериментах по инициированию воспламенения смеси кислорода и водорода импульсным электронным пучком мы не регистрировали стоячих звуковых волн в реакторе. Поэтому окисление водорода в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка путем распространения пламени от локальной области термического зажигания по объему реактора маловероятно. Полученные значения скорости горения значительно меньше скорости детонации в стехиометрической смеси кислорода и водорода (2.8 км/с при атмосферном давлении [128]), поэтому экспериментально регистрируемая скорость увеличения давления в реакторе не может быть объяснена развитием детонации при горении водорода.

Для сравнения эффективности влияния различных видов воздействия на смещение пределов воспламенения экспериментальные и теоретические данные для близких условий приведены в таблице 11.

Таблица 11.

Вид внешнего воздействия	Смесь газов	Давление	Энерговклад, эВ/молек	Температура	
Без воздействия	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6 Тор	0	710 К	[110]
Без воздействия	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	25 Тор	0	755 К	[111]
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6 Тор	0.017	500К	[111]
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	7.6 Тор	0.082	300 К	[111]
Лазер, $\lambda = 762$ нм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100 Тор	0.082	400К	[111]
Лазер, $\lambda = 2.66$ мкм	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 5\% \text{H}_2\text{O}$	7.6 Тор	2.5 Дж/см ²	300 К	[112, 113]
Импульсный разряд	5% H_2 +воздух	76 Тор	0.23	770К	[114]
Импульсный разряд	5% H_2 +воздух	7.6 Тор	2.3	400К	[114]
Непрерывное ионизирующее излучение	Стехиометрическая водородно-воздушная смесь	380 Тор	0.003 (20 кГр)	400К	[117]
Импульсный радиолиз	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100 Тор	0.05 (460 кГр)	680 К	[125]
Импульсный электронный пучок	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	100 Тор	0.013 (114 кГр)	300К	[118 - 121]

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

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

Многие химические процессы протекают в несколько стадий и при существовании обратной связи между ними (автокатализ, автоингибирование) возможен автоколебательный режим процесса. Хорошо изученные автоколебательные химические реакции – окисление броммалоновой кислоты броматом в водном растворе, окисление углеводов в газовой фазе [130, 131]. При исследовании окисления углеводов в газовой фазе было обнаружено явление вспышек холодного пламени. В ходе реакции окисления пропилена [130] на плавный рост давления в определенные моменты времени накладываются резкие пики, обусловленные повышением температуры в момент вспышки холодного пламени (см. рис. 53).

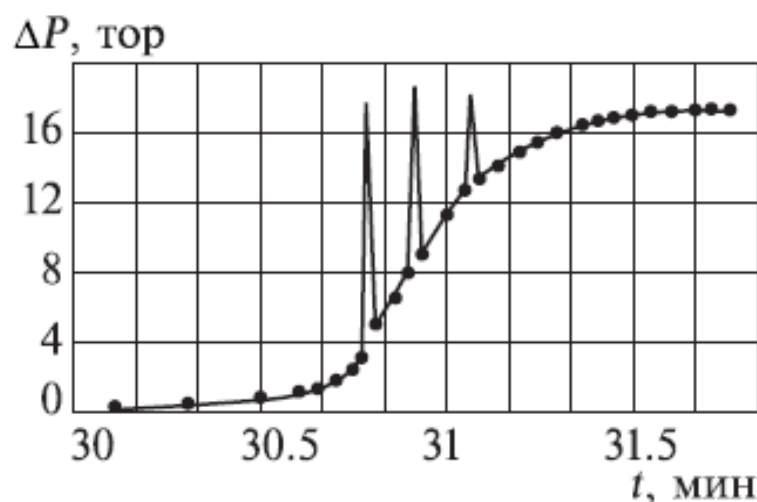


Рис. 53. Кинетика изменения давления в реакции медленного окисления пропилена кислородом. Начальное давление смеси 320 Тор; температура 600К. Три пика на кривой соответствуют трем последовательным пламенам [130].

Авторы пишут, что в результате самоускорения в ходе реакции наступает такой момент, когда выделяемое реакцией тепло не успевает отводиться к стенкам реакционного сосуда. Температура резко возрастает, что приводит к увеличению скорости разветвляющего процесса $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO} + \text{OH}$ и соответственно к увеличению концентрации радикалов, в результате чего вспыхивает холодное пламя. Однако дальнейший рост температуры приводит к замедлению 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 приводит к уменьшению суммарной скорости реакции, что находит отражение в отрицательном температурном коэффициенте, и к потуханию пламени.

В монографии [132] приведен обзор результатов исследования окисления метана. При окислении метана (смесь $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$) в статических условиях при температуре около 800К и давлении 800 Тор было обнаружено возникновение пиков на кривой прироста давления. Эти пики - осцилляции сопровождалась голубым свечением. 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 метан-воздушной смеси [133] обнаружено развитие холоднопламенного процесса (изменения температуры) продолжительностью 10 мкс.

Возникновение автоколебаний возможно также при развитии цепного процесса в неизотермических условиях с отрицательным температурным коэффициентом реакций продолжения цепи. В работе [134] 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 (менее 100 нс) значительно меньше периода индукции, а незначительное поглощение энергии пучка молекулами смеси (не более 10%) позволяет обеспечить однородное возбуждение. Кроме того, возбуждение электронным ударом позволяет значительно снизить температуру воспламенения и проводить исследования с газовой смесью, однородной по составу во всем объеме реактора (идеальное перемешивание). Выполненные исследования процесса окисления водорода при возбуждении стехиометрической смеси кислорода и водорода импульсным электронным пучком показали, что в этих условиях процесс горения водорода носит колебательный характер. На рис. 54 показана характерная временная зависимость давления в замкнутом реакторе, заполненном газовой смесью $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, после инъекции импульсного электронного пучка.

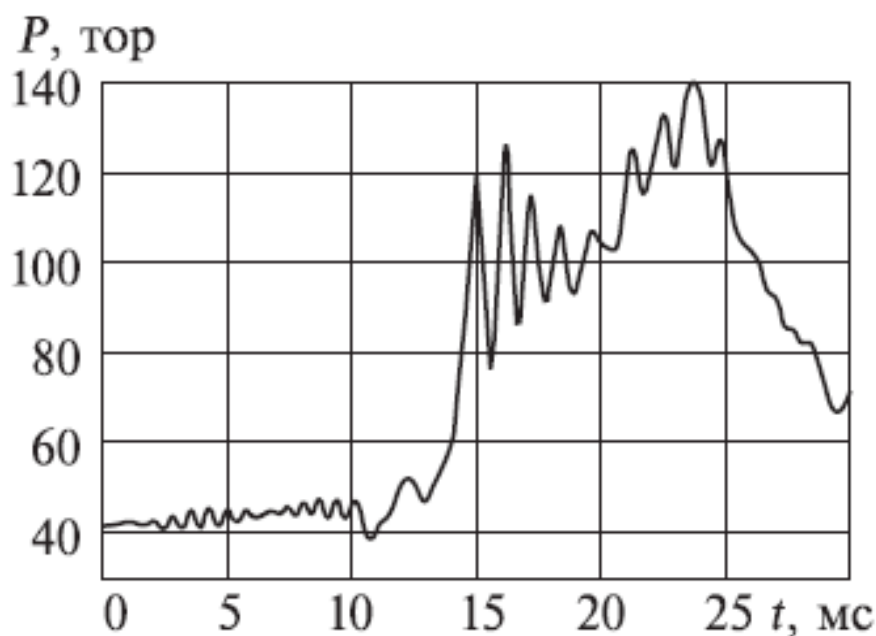


Рис. 54. Изменение давления в замкнутом реакторе объемом 1.6 литра, заполненном стехиометрической смесью кислорода и водорода, после инъекции электронного пучка.

Колебательный характер изменения давления в реакторе при окислении водорода наблюдался при разных исходных давлениях смеси кислорода и водорода (см. рис. 55).

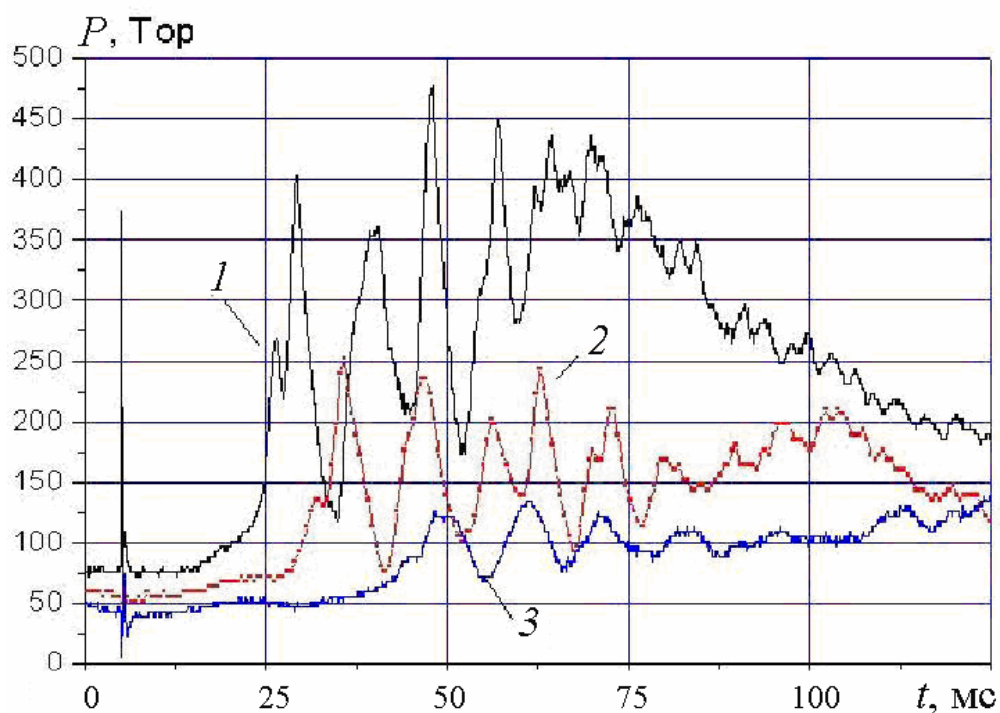


Рис. 55. Изменение давления в реакторе объемом 1.6 литра после инъекции электронного пучка при разных исходных давлениях смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$: 1 – 78 Торр, 2 – 63 Торр, 3 – 43 Торр.

Возможная причина колебательного изменения давления в замкнутом реакторе при горении кислородоводородной смеси – формирование стоячих акустических волн при импульсном выделении энергии. В работе [74] показано, что неоднородный нагрев газа импульсным электронным пучком инициирует образование акустических колебаний. Для стехиометрической смеси кислорода и водорода в реакторе длиной 23 см частота продольных звуковых волн, рассчитанная по соотношению (26), 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 [69, 135, 136]. Средняя частота спектра, полученного Фурье-преобразованием осциллограммы изменения давления в реакторе при окислении водорода (в области колебаний рис. 54), составила 950 Гц, что ниже расчетных значений. Кроме того, выполненные эксперименты показали, что при увеличении длины реактора частота этих колебаний не меняется, в то время как частота акустических волн должна уменьшиться. На рис. 56 показаны 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.

Расчет второго предела воспламенения.

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 предел воспламенения [110].

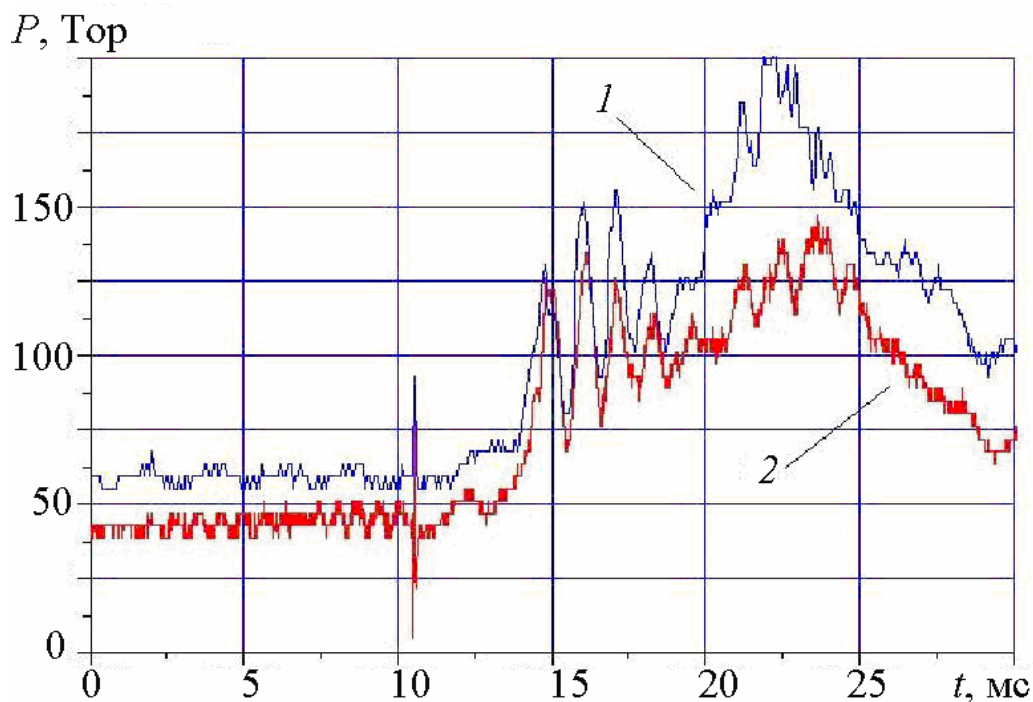


Рис. 56. Изменение давления при воспламенении стехиометрической смеси кислорода и водорода в реакторах длиной: 23 см (1) и 46 см (2).

Вторая и следующие точки перегиба также будут соответствовать выходу горения на второй предел, но при этом необходимо учитывать ингибирующее влияние молекул воды [110]. 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 инъекцией 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 пучка, построим зависимость $P_1(T_1)$, которая показана на рис. 57.

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 (см. рис. 54)

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

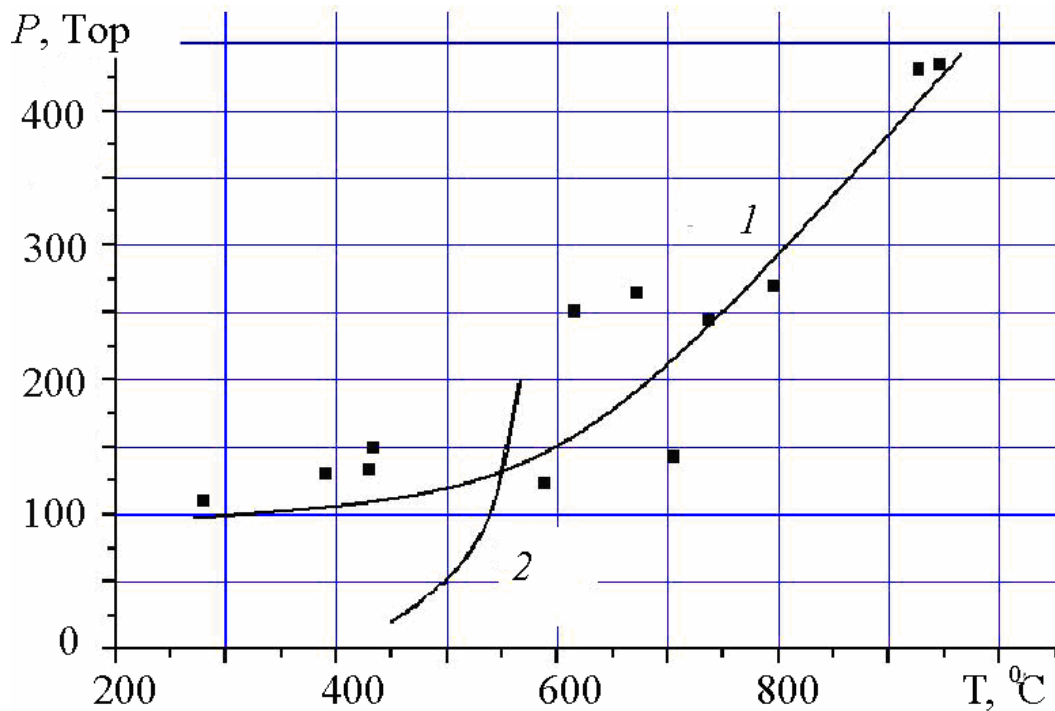


Рис. 57. Зависимость давления в реакторе от температуры для первой точки перегиба (1).
Кривая 2 - второй предел воспламенения для смеси кислорода и водорода [110].

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.

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

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

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

Отсюда

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

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. 54 ($P_0=42$ 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 при наших оценочных расчетах.

Значения термодинамических параметров (температуры и давления) в реакторе, соответствующие первому срыву цепного процесса окисления водорода, отличаются от значений второго предела воспламенения (кривая 2 рис. 57), полученных при анализе равновесных процессов окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом [110]. Это может быть обусловлено 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 KCl [110].

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.

4.1.4. Исследование выгорания стехиометрической кислородводородной смеси.

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

Исходный состав и изменение химического состава смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка измеряли масс-спектрометром MX-7403. Выходной сигнал масс-спектрометра передавался на компьютер через АЦП с гальванической развязкой. Содержание компонент газовой смеси оценивали по площади соответствующего пика. На рис. 58 приведены масс-спектры исходной смеси кислорода и водорода и смеси газов после инъекции электронного пучка. Для сравнения масс-спектров до и после воспламенения в исходную смесь газов был введен инертный газ (аргон), по площади пика масс-спектра ($m/e=40$) которого нормировались все спектры. На рис. 59 показан масс-спектр смеси кислорода и водорода в области ионов водорода (H_2^+) (часть рис. 58). После воспламенения концентрация водорода составила 0.45% от исходной. Оценку степени выгорания по пику молекулярного кислорода ($m/e = 32$) затруднял большой уровень фона.

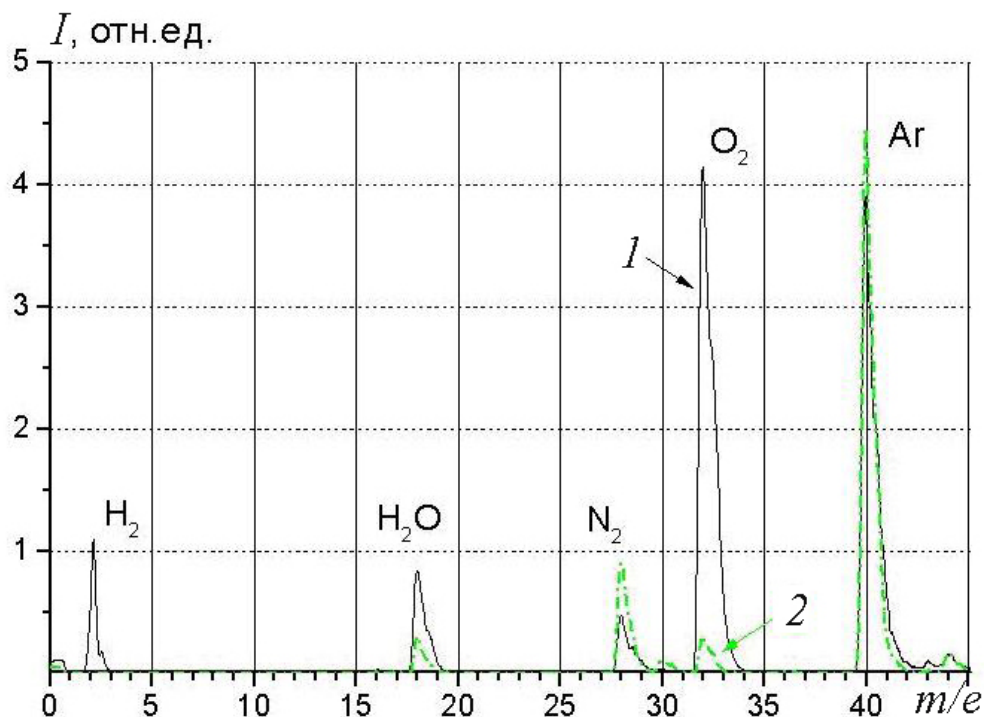


Рис. 58. Масс-спектр исходной смеси газов в реакторе (1) и масс-спектр смеси газов после инъекции импульсного электронного пучка (2).

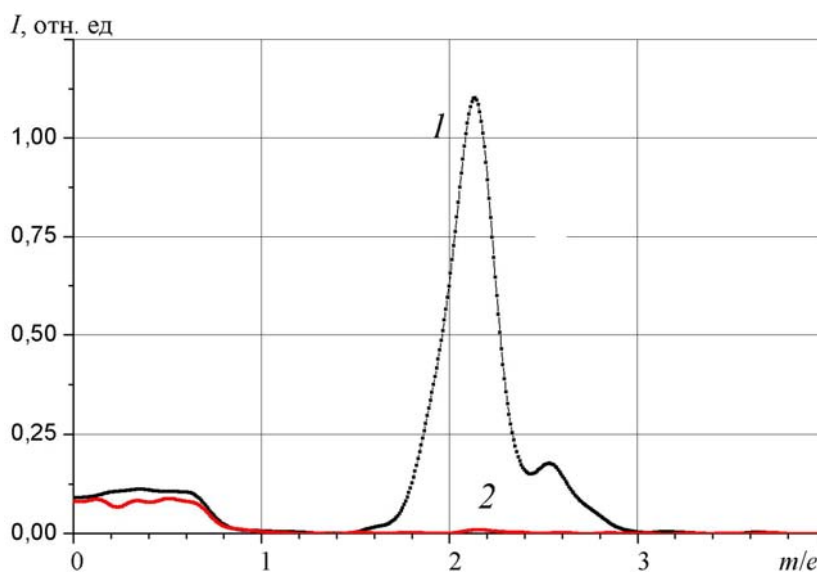


Рис. 59. Масс-спектр исходной смеси газов в реакторе (1) и масс-спектр смеси газов после инъекции импульсного электронного пучка (2).

Концентрация кислорода составила 6.2% от исходной, если не учитывать фон. Пик азота также обусловлен фоном. После воспламенения $[N_2] = 73\%$, $[O_2] = 27\%$, что соответствует содержанию азота и кислорода в воздухе.

4.1.5. Исследование конденсации паров воды.

При полном выгорании стехиометрической смеси водорода с кислородом в замкнутом реакторе, согласно реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ из трех молекул исходной газовой смеси водорода с кислородом образуется две молекулы воды, что должно привести (после

охлаждения до исходной температуры) к уменьшению давления в 1.5 раза. При инициировании воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом импульсным электронным пучком в замкнутом реакторе давление снижалось более чем в 6 раз. На рис. 60 показаны осциллограммы изменения давления в реакторе.

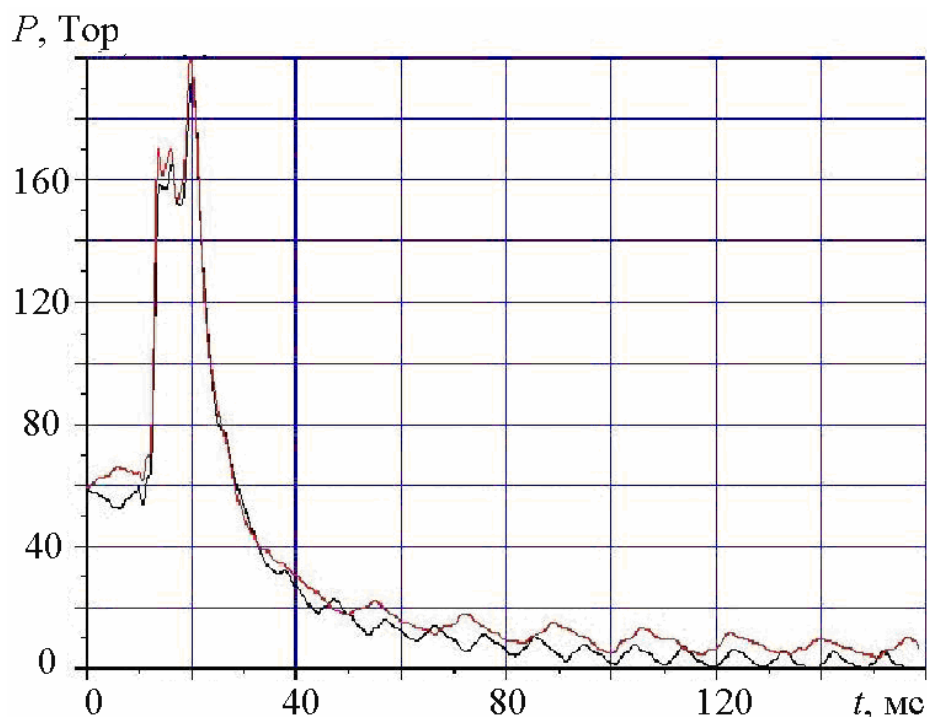


Рис. 60. Изменение давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в реакторе объемом 1.6 литра при инициировании воспламенения импульсным электронным пучком (2 осциллограммы).

На рис. 61 приведена зависимость степени снижения давления (после окончания процесса окисления) от исходного давления смеси газов в реакторе.

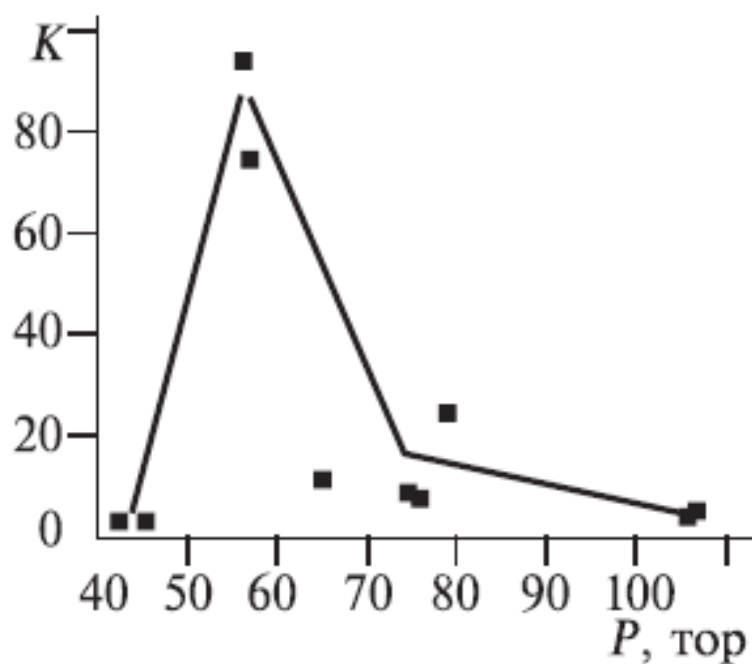


Рис. 61. Зависимость отношения исходного давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в реакторе к давлению после окончания реакции от исходного давления в реакторе.

Давление снижалось более чем в 6 раз. Это может быть обусловлено конденсацией молекул воды, аналогично процессам генерации аэрозоля из ненасыщенных паров органических соединений в плазме коронно-стримерного разряда [137, 138]. Подтверждением конденсации молекул воды после окисления водорода в наших условиях является уменьшение величины пика масс-спектра H_2O ($m/e = 18$, см. рис. 58) по сравнению даже с начальным значением.

4.2. 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, например, 800-900К [139]. 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/молек (80 ккал/моль) т. е. реакция может протекать с заметной скоростью только при температуре выше 900К. Стадия продолжения цепи требует энергии активации около 0.87 эВ/молек. (20 ккал/моль), поэтому для ее осуществления достаточно более низкой температуры.

При низких температурах, когда в отсутствие излучения термическое инициирование реакции не происходит, при радиационном облучении возникают активные центры - свободные радикалы, которые могут начать цепную реакцию крекинга углеводородов. Такая цепная реакция будет проходить при температуре на 150-200 градусов ниже температуры обычного термического процесса с той же скоростью, так как излучение облегчило наиболее энергоемкую стадию - термическое инициирование реакции. В работе [6] выделено 4 температурные области радиационно-термического крекинга. Первая область - радиационная, в которой радикалы генерируются только радиацией:



и не протекает реакция термического продолжения цепи



В этой области процесс нецепной. Вторая область — радиационно-термическая. В этом интервале температур становится возможной реакция (48) и процесс переходит в цепной с энергией активации 0.87 эВ/молек., характеризующей реакцию (48).

Третья область-терморadiационная - проявляется тогда, когда радикал R_1 термически нестабилен и может распадаться на два активных радикала по реакции $R_1^* \rightarrow R_2^* + R_3^*$. В этом температурном диапазоне цепной процесс становится разветвленным (энергия активации в этой области порядка сотен килоджоулей на моль).

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



превышает скорость генерации за счет радиационного излучения по реакции (47). 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 [6] на примере радиационного окисления углеводородов.

На основе анализа экспериментальных данных о радиолизе жидких углеводородов парафинового ряда получено [6]:

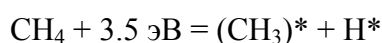
1. Выход реакции образования радикалов при γ - радиолизе и температуре 300К составляет 7-10 радикалов. Считая среднюю величину энергии связи 3.5 эВ, легко видеть, что на химическую реакцию расходуется не более 30% поглощенной энергии ионизирующего излучения, а остальная энергия тем или иным способом расходуется на нагрев (путем столкновений и передачи энергии).

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

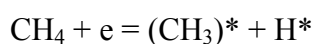
3. С повышением температуры выше 600К радиационно-химические выходы резко возрастают, достигая $1.5 \cdot 10^4$ молекул/100 эВ при 600К против 10 молекул/100 эВ при 300К, причем состав продуктов приближается к составу продуктов термического крекинга.

Цепной процесс разложения метана (радиационно-термический крекинг) можно описать следующими основными уравнениями [140]:

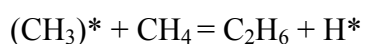
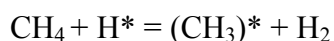
Зарождение цепи при термическом воздействии



Зарождение цепи при радиационном воздействии



Продолжение цепи



Обрыв цепи



В работах [141, 142] представлены результаты экспериментального исследования плазменного пиролиза при воздействии импульсного электронного пучка. Исследования выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500. 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. 62 приведены зависимости массы синтезированного из метана этилена и ацетилена от числа импульсов электронного пучка.

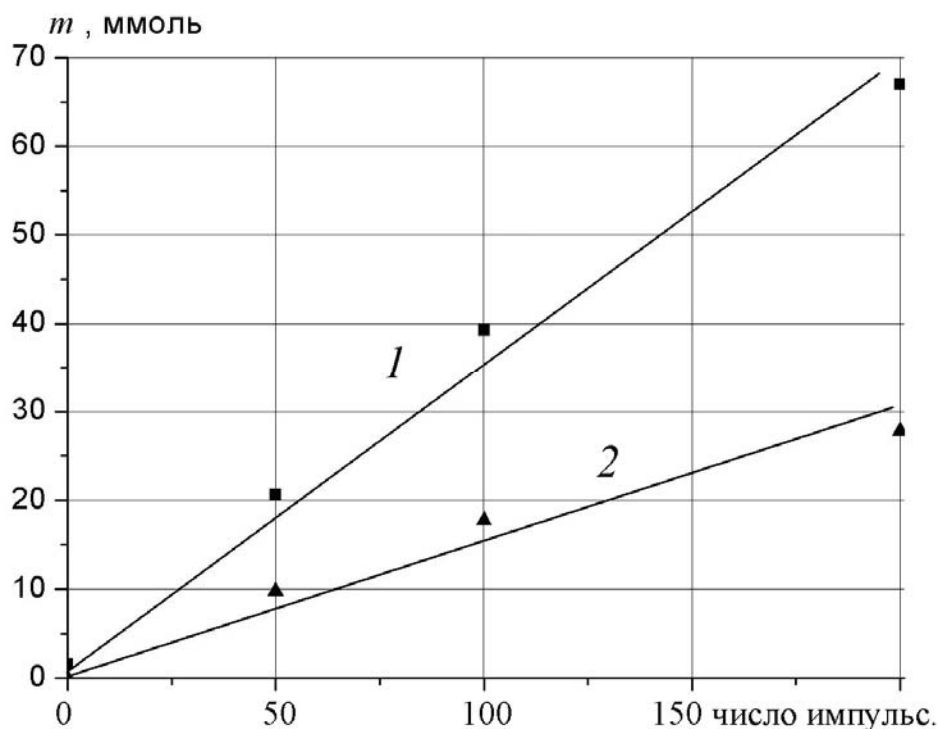


Рис. 62. Зависимость массы синтезированного ацетилена (1) $\nu = 730 \text{ см}^{-1}$ и этилена (2) $\nu = 949 \text{ см}^{-1}$ от числа импульсов электронного пучка.

При условии, что вся энергия пучка электронов расходуется на конверсию метана, а продуктами конверсии являются ацетилен и этилен, энергозатраты на разложение метана составляют 125 эВ/молек. Но реально поглощается в газе не более 15% энергии пучка [122], тогда энергозатраты электронного пучка, поглощенного в газе, составят около 18 эВ/молек. метана.

4.3. Исследование цепного процесса окисления метана при внешнем воздействии.

Известно, что окисление углеводородов представляет собой цепной вырожденно-разветвленный процесс [132, 133]. 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 по этой причине к исчезновению всей остальной части цепи. Другими словами, можно предполагать [132], 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 превращение углеводорода могло бы получить свое продолжение даже в этих условиях.

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

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

1. Распад $R \rightarrow$ продукты разложения; энергия активации 1.1-1.7 эВ/молек.

2. Окисление $R + O_2 \rightarrow RO_2$ энергия активации 0.02-0.09 эВ/молек.

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

Вторым следствием снижения температуры реакции является образование значительных количеств пероксидов в результате дальнейшего превращения пероксидного радикала RO_2 двумя конкурирующими путями - его дальнейшим распадом с образованием альдегидов и спиртов и его взаимодействием с исходным углеводородом с образованием алкилгидропероксида. Энергия активации разложения составляет около 0.8 – 0.9 эВ/молек. Энергия же активации бимолекулярного взаимодействия RO_2 с углеводородом (с образованием алкилгидропероксида) не превышает 0.2-0.3 эВ/молек. Отсюда для смеси состава 150 Тор RH + 150 Тор O_2 и при температуре 450К отношение скорости реакции распада RO_2 к реакции образования алкилгидроперекиси составит 0.53. В случае проведения окисления при 400К это отношение уже равно 0.043. Таким образом, снижение температуры окисления должно способствовать преимущественному образованию алкилгидропероксидов и соответственному уменьшению выхода альдегидов и спиртов, являющихся, согласно принятому механизму, продуктами распада радикала RO_2 [132].

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

В общем следует ожидать, что значительное снижение температуры реакции вызовет изменение окислительного превращения в сторону преимущественного образования алкилгидропероксида 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.

Окисление метана в равновесных условиях при низком давлении.

Процесс окисления метана в равновесных условиях достаточно хорошо изучен и описан в монографиях Штерна В.Я. [132] и Арутюнова В.С. [133]. Экспериментальные исследования показали, что при низком давлении (ниже 10 атм.) исходной смеси $CH_4 + O_2$

процесс окисления протекает очень медленно. На рис. 63 приведена зависимость времени реакции окисления метана от давления.

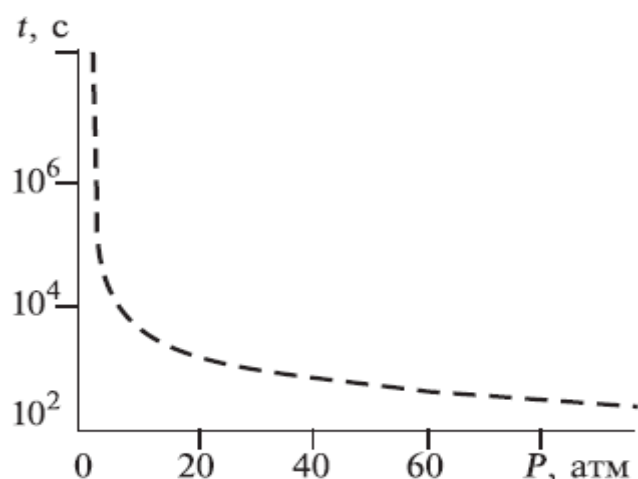


Рис. 63. Зависимость времени реакции окисления метана от давления смеси при температуре 650К [133].

На основе всего имеющегося в литературе экспериментального материала по окислению метана Н.Н. Семенов [143] в 1958 году предложил следующую радикально-цепную схему этого процесса в области низких давлений:

0. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{HO}_2^*$; $Q = -2.4$ эВ/молек.
1. $\text{CH}_3^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{НСНО} + \text{ОН}^*$;
2. $\text{ОН}^* + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{H}_2\text{O}$;
- 2'. $\text{ОН}^* + \text{НСНО} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{НСО}^*$;
3. $\text{НСНО} + \text{O}_2 \rightarrow \text{НСО}^* + \text{HO}_2^*$; $Q = -1.4$ эВ/молек.
4. $\text{НСО}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{СО} + \text{HO}_2$;
5. $\text{CH}_4 + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3^*$;
- 5'. $\text{НСНО} + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{НСО}^*$;
6. $\text{ОН} \rightarrow \text{стенка} \rightarrow \text{обрыв}$.

На рис. 64 показана область самовоспламенения метан-воздушной смеси в равновесных условиях [133].

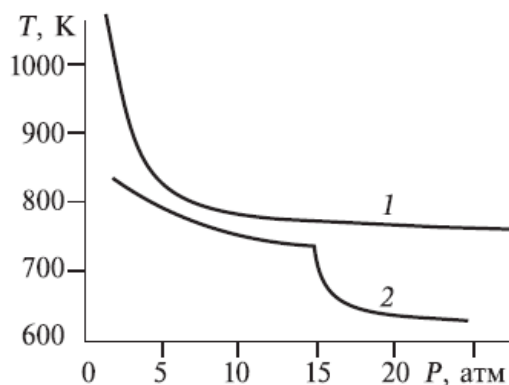


Рис. 64. Области самовоспламенения и холодных пламен смесей углеводородов с воздухом. 1 – 13% CH_4 ; 2 - 10% C_2H_6 [133].

Видно, что цепной процесс окисления метана происходит при температуре выше 800К. На рис. 65 и рис. 66 приведены кинетические кривые накопления продуктов окисления метана [132].

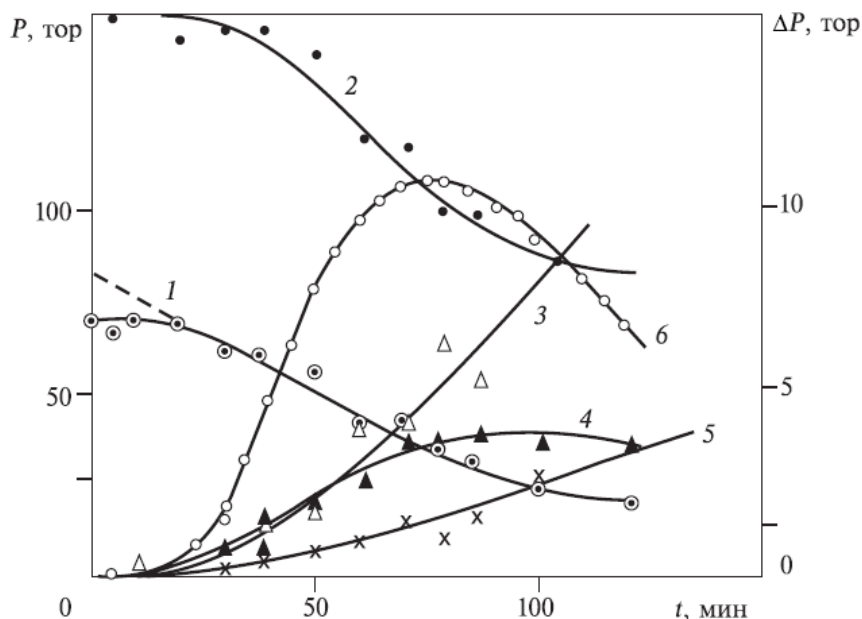


Рис. 65. Кинетика окисления метана по изменению общего давления, расходованию исходных и накоплению конечных продуктов реакции [132]. Смесь $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$; $P_{\text{нач}} = 235$ Тор; $T = 723\text{K}$. 1 - CH_4 ; 2 - O_2 , 3 - H_2O ; 4 - CO ; 5 - CO_2 ; 6 - ΔP .

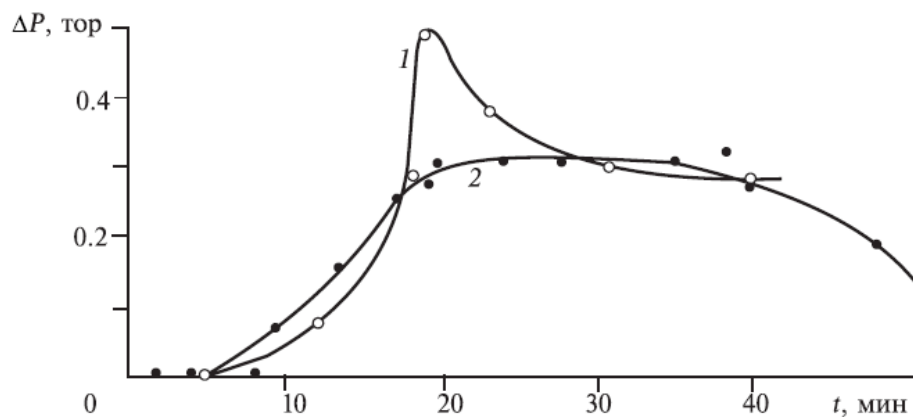


Рис. 66. Кинетика накопления формальдегида и перекиси водорода при окислении метана [132]. Смесь $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$; $P_{\text{нач}} = 235$ Тор; $T = 723\text{K}$. 1-пероксид; 2- формальдегид.

Опыты проводились в статических условиях, в кварцевом сосуде, в температурном интервале 723-813К со смесями $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$. Основными продуктами окисления метана в равновесных условиях были CO_2 , CO и H_2O . Формальдегид при высоких температурах окисляется до окиси углерода и воды, поэтому в продуктах реакции его содержание незначительно. Медленное окисление метана в равновесных условиях при низкой температуре характеризуется низкой степенью конверсии. Процесс окисления прекращается задолго до полной выработки исходных продуктов (см. рис. 65, кривые 1 и 2).

Инициирование окисления метана внешним воздействием.

В монографии [132] выполнен обзор работ по фотохимическому сенсibilизированному ртутью и бромом окислению углеводородов. При комнатной температуре наиболее подробно исследовалось фотохимическое окисление пропана. Основным продуктом окисления была гидропероксид изопропила (см. рис. 67).

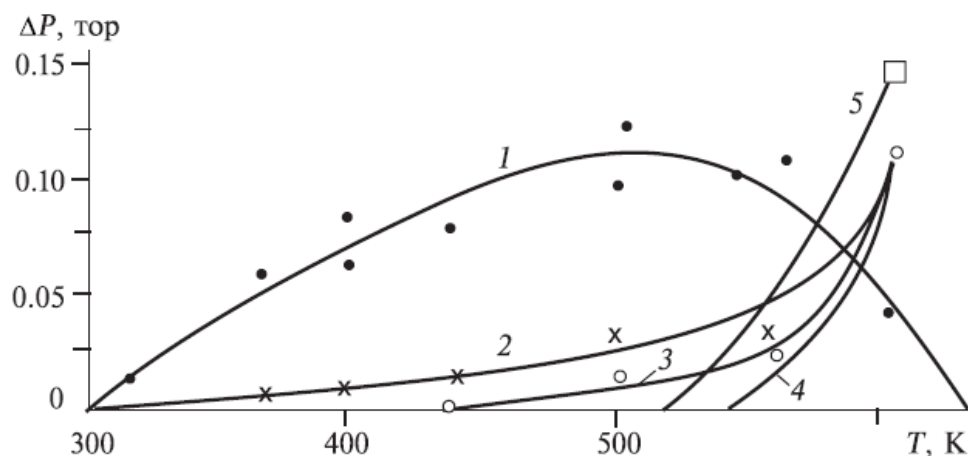


Рис. 67. Зависимость выхода продуктов фотохимического сенсibilизированного ртутью окисления пропана от температуры [144]. Время контакта 30 с. 1- пероксид; 2 - ацетальдегид; 3 - формальдегид, 4- ацетон, 5 - СО.

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

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

Исследование фотохимического окисления углеводородов показало, что:

- 1) Облегчение инициирования действительно делает возможным окисление при низких температурах, вплоть до комнатной температуры.
- 2) Основным продуктом такого низкотемпературного окисления является соответствующий алкилгидропероксид.
- 3) Степень конверсии очень низкая, процесс окисления идет медленно.

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

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

В 1958 г. окисление метана (смеси $4\text{CH}_4 + \text{O}_2$ и $\text{CH}_4 + \text{O}_2$) под действием пучка быстрых электронов при комнатной температуре изучали Б.М. Михайлов с сотр. [145]. Мощность дозы (при $P_{\text{нач}} = 760\text{ Тор}$) составляла $2,7 \cdot 10^{16}$ эВ/см³сек (для смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ мощность дозы составляет 4 кГр/сек). Источником быстрых электронов служила электронная трубка при напряжении ускоряющего поля 120 кВ и силе тока на выходе 100 мкА. Опыты проводились в стальном сосуде, время облучения составляло 30 мин. Выход реакции для смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ оказался равным 7 молекулам O_2 и 6.2 молекулы CH_4 на 100 эВ. На рис. 68 показано изменение давления в облучаемой метано-кислородной смеси в течение реакции.

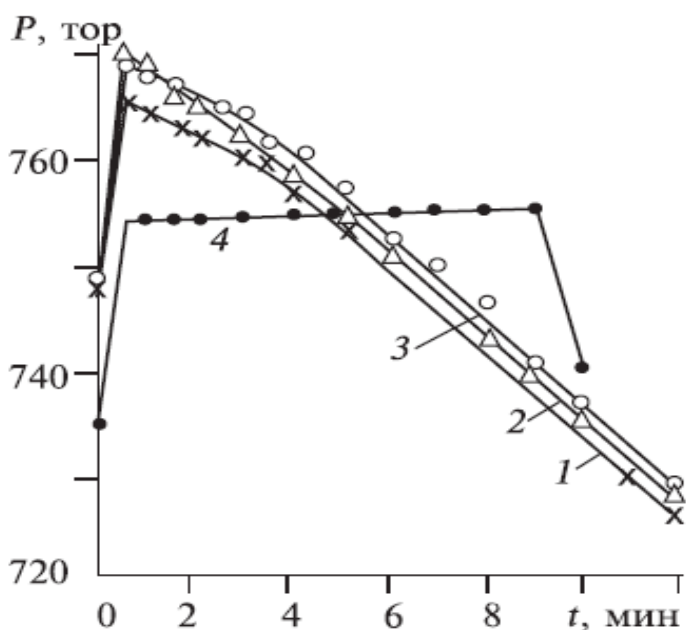


Рис. 68. Изменение давления смесей метана с кислородом и азота в начальный период облучения при комнатной температуре пучком быстрых электронов [31]. 1- $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:1$; 2- $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$; 3 - $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$; 4 - N_2 .

Начальный скачок давления на протяжении 20 - 30 с связан с разогревом. Далее давление в течение 3-4 мин уменьшается, после чего наблюдается прямолинейный участок, продолжающийся вплоть до израсходования одного из исходных компонентов смеси. После этого падение давления замедляется. Было найдено, что скорость реакции растет с увеличением парциального давления метана и общего давления. Расход метана и кислорода

пропорционален времени облучения. Важно отметить, что скорость реакции окисления метана при облучении электронным пучком значительно выше, чем в равновесных условиях (см. рис. 65), хотя температура смеси газов была значительно ниже (300К при облучении, 723К 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 иницировании (0.5% для пропана [132]). В продуктах найдены CO и CO_2 в близких количествах, H_2O , H_2 , HCOOH и небольшие количества CH_3OH и пероксидов. Формальдегид найден в виде следов (см. рис. 69).

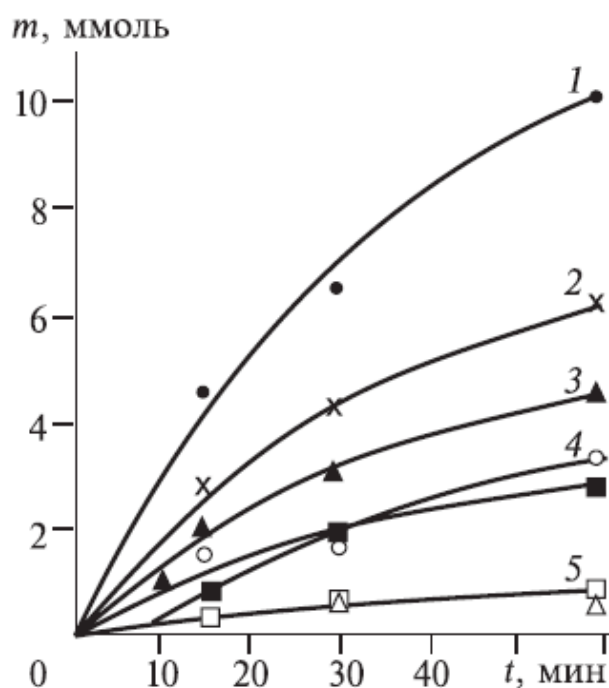
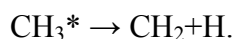
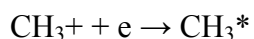
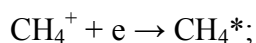


Рис. 69. Зависимость выхода продуктов окисления метана от времени облучения пучком быстрых электронов. Смесь $\text{CH}_4 + \text{O}_2$; $P_{\text{нач}} = 760$ Тор.; $T = 300$ К. 1 - H_2O ; 2 - H_2 ; 3 HCOOH ; 4 - CO и CO_2 , 5 - перекиси и спирты.

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

Полученные данные свидетельствуют о том, что при радиационном иницировании окисления метана при комнатной температуре, в отличие от термического и фотохимического, степень конверсии выше (32% при облучении и 0.5% в равновесных условиях). Авторы считают, что при бомбардировке быстрыми электронами 50% подвергшегося воздействию метана превращается в возбужденные молекулы, а 50% - в ионы. Масс-спектроскопические данные показывают, что больше всего образуется ионов CH_4^+ и CH_3^+ и лишь немного ионов CH_2^+ . Ионы нейтрализуются с образованием возбужденных частиц, которые могут распадаться на нейтральные свободные радикалы и атомы:



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

В работе [146] представлены результаты экспериментального исследования парциального окисления метана при воздействии импульсного электронного пучка. Исследования выполнены на импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500. Состав исходной реакгентной смеси и изменение состава смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка на смесь $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2$ измеряли квадрупольным масс-спектрометром МХ-7403. Изменение содержания компонент газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика. При воздействии импульсного электронного пучка на смесь метана, кислорода и водорода (суммарное давление 350-500 Тор) реализован неравновесный режим парциального окисления метана. Процесс неполного окисления метана эффективно протекал при высокой концентрации кислорода (выше 30%) в исходной смеси. На рис. 70 приведены зависимости от исходного парциального давления метана площади пиков основных продуктов разложения метана.

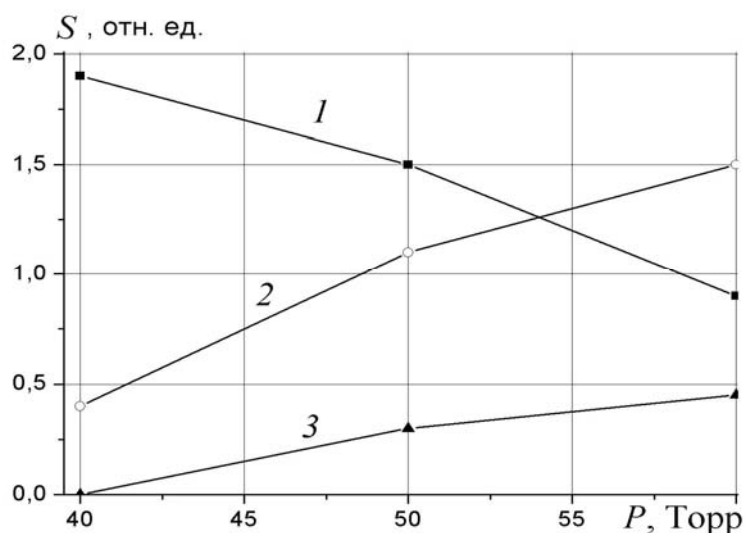


Рис. 70. Зависимость от исходного давления метана площади пиков CO_2 (1), CO (2) и H_2 (3) масс-спектра смеси газов после воздействия импульсного электронного пучка. Значения площади пика водорода увеличены в 10 раз.

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

4.4. Разложение фторидных соединений.

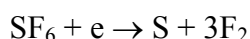
Фторидные соединения широко используются в технологических пределах производства редкоземельных металлов, изотопного обогащения [147]. Наиболее энергоемкая стадия такого процесса - восстановление металла из его фторидного соединения. Перспективно использование неравновесных процессов, позволяющих снизить непроизводительные потери.

Экспериментальные исследования по разложению фторидов серы и вольфрама были выполнены на электронном ускорителе ТЭУ-500. Давление в реакторе и энерговклад электронного пучка в газ контролировали малоинерционным дифференциальным датчиком давления. Состав исходной реагентной смеси и изменение состава смеси газов в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка измеряли масс-спектрометром МХ-7403. Выходной сигнал масс-спектрометра передавался на компьютер через АЦП «Лан-7» с гальванической развязкой. Изменение содержания компонент газовой смеси оценивали по изменению площади соответствующего пика масс-спектра.

4.4.1. Разложение гексафторида серы в смеси с азотом.

Выполненные экспериментальные исследования показали, что в условиях плазмы импульсного электронного пучка эффективно происходит разложение гексафторида серы [148, 149]. Для смеси $SF_6 + N_2 + Ar$ получено, что энерготраты электронного пучка на диссоциацию одной молекулы SF_6 составили 5 эВ. Аргон использовали для нормирования масс-спектров.

В нашем случае за счет диссоциации прямым электронным ударом:



или диссоциативного захвата низкоэнергетических электронов:



образуется фтор, вступающий затем в экзотермическую реакцию с молекулярным азотом:



Энергия, которая выделяется в экзотермической реакции, может расходоваться на разложение исходного гексафторида серы.

На рис. 71 приведен масс-спектр смеси газов в реакторе после 200 импульсов электронного пучка.

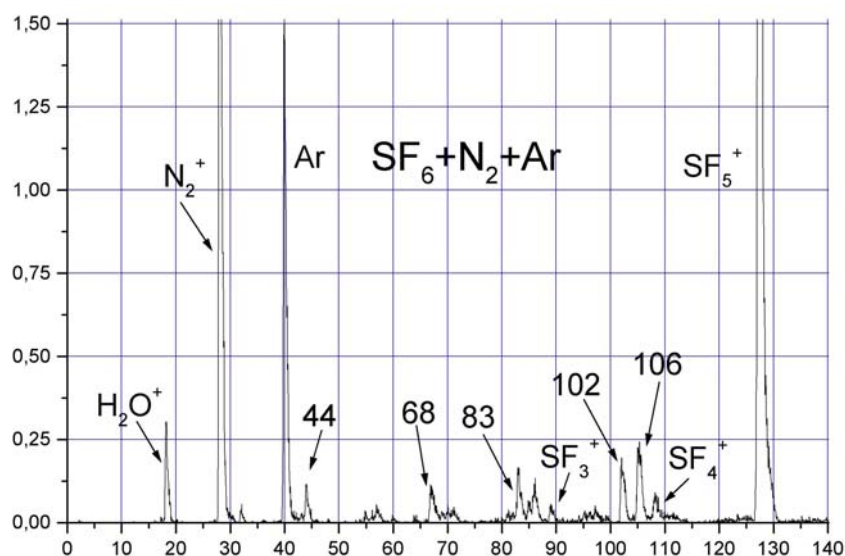


Рис. 71. Масс-спектр смеси $\text{SF}_6 + \text{N}_2 + \text{Ar}$ после воздействия электронного пучка.

В масс-спектре смеси газов после воздействия электронного пучка появились новые пики с m/e 44, 68, 83, 102 и 106. Пик, соответствующий атомам серы ($m/e = 32$), имел малую интенсивность. На рис. 72 приведена зависимость площади пиков, соответствующих азоту N_2^+ ($m/e=28$) и осколочному пику SF_5^+ ($m/e=127$) от числа импульсов электронного пучка.

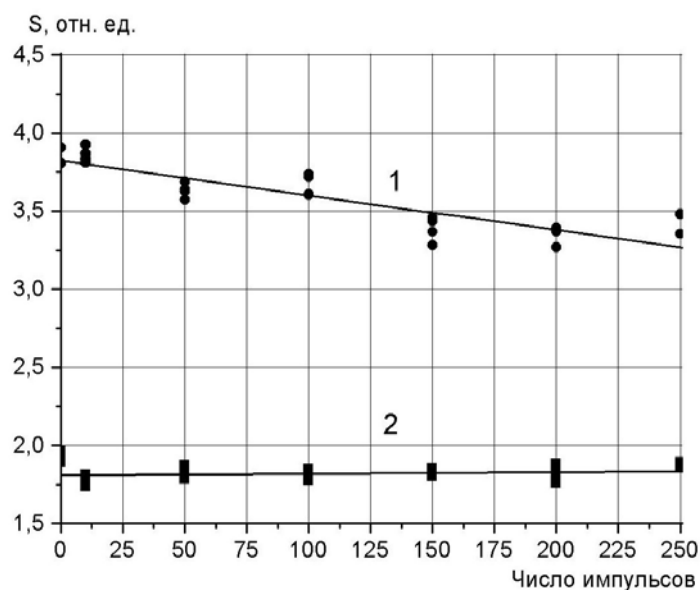


Рис. 72. Зависимость площади пиков, соответствующих гексафториду серы (1) и азоту (2), от числа импульсов электронного пучка.

При разложении гексафторида серы в смеси с азотом под действием импульсного электронного пучка зафиксировано образование тонкой пленки на стенках реактора.

Математическое моделирование низкотемпературной плазмы N_2 и SF_6 газовых сред.

Математическое моделирование разложения фторидных соединений было выполнено с помощью программы «TERRA». Принципы, положенные в основу программы «TERRA» [150], базируются на предположении, что свобода всех частиц, участвующих в процессах

химических превращений, не ограничена и поэтому пространственные градиенты всех параметров (в том числе концентраций) равны нулю.

При термодинамическом моделировании плазмохимических процессов существует возможность включать в число рассматриваемых соединений конденсированное вещество. Например, при моделировании превращений в системе (SF₆+N₂+e) существует потенциальная возможность рассмотреть поведение S(c). Такая возможность обусловлена тем, что конденсированная фаза в рассматриваемом процессе непрерывно образуется и существует в виде мелкодисперсных частиц. Для введения S(c) в число учитываемых соединений может быть применен следующий прием: молекуле конденсированного вещества приписываются свойства газа, но при этом газ образует кластеры, состоящие из большого числа молекул. Такое допущение позволяет с малой погрешностью определить свойства вещества. В частности, для энтропии индивидуального газообразного вещества справедливо выражение:

$$S_i = \int_{T_0}^T \frac{C_{p_i}}{T} dT - R_0 \int_{p_0}^p \frac{dp}{p_i} \Big|_{T=T_0} = S_i^0 - R_0 \ln \frac{p_i}{p_0}$$

Чем больше молярная масса газа, тем меньше создаваемое им парциальное давление. В пределе при $p \rightarrow 0$ энтропия становится зависящей только от температуры так же, как и у конденсированных веществ (здесь везде полагается, что газ идеальный, а конденсированные вещества несжимаемы). Для проверки справедливости такого допущения были проведены сравнительные расчеты параметров равновесного состояния в системе (SF₆ + N₂ + e) при давлении 0.05 МПа и температуре 300-5000 К. Сравнивались результаты точного расчета и трех расчетов в приближении «больших молекул» с размерами кластеров $k=10, 20$ и 40 молекул. Результаты сравнения приведены в таблице 12.

Таблица 12. Мольная равновесная концентрация S(c), моль/кг

Т, К	«Большие молекулы»			Точный расчет
	k=10	k=20	k=40	
800	0,7195	0,6849	0,6655	0,6421
900	0,9019	0,8737	0,8571	0,8361
1000	1,0023	0,9863	0,9761	0,9627
1100	1,0429	1,0357	1,0308	1,0241
1200	1,0576	1,0544	1,0522	1,0491
1300	1,0658	1,0652	1,0648	1,0592
1400	1,0668	1,0665	1,0663	1,0634
1500	1,0672	1,0670	1,0669	1,0653

Как видно из таблицы, размер кластера в 40 молекул является вполне достаточным. Его дальнейшее увеличение нежелательно, так как при этом могут возрасти ошибки округления за счет использования очень больших чисел.

Расчеты выполнялись для интервала температур 300-10000К и интервала давлений исходной смеси 0.01-0.1 МПа. Конечным результатом расчетов были значения равновесных мольных концентраций химических соединений (моль/кг), образование которых в данных условиях термодинамически возможно. На их основе построены графики зависимостей мольных концентраций образующихся химических соединений исследуемой системы от температуры и давления. Расчеты проводились для смесей N_2 и SF_6 в следующих мольных соотношениях: S:F:N-32:114:28 [151]. Часть данных расчётов представлена на рис. 73.

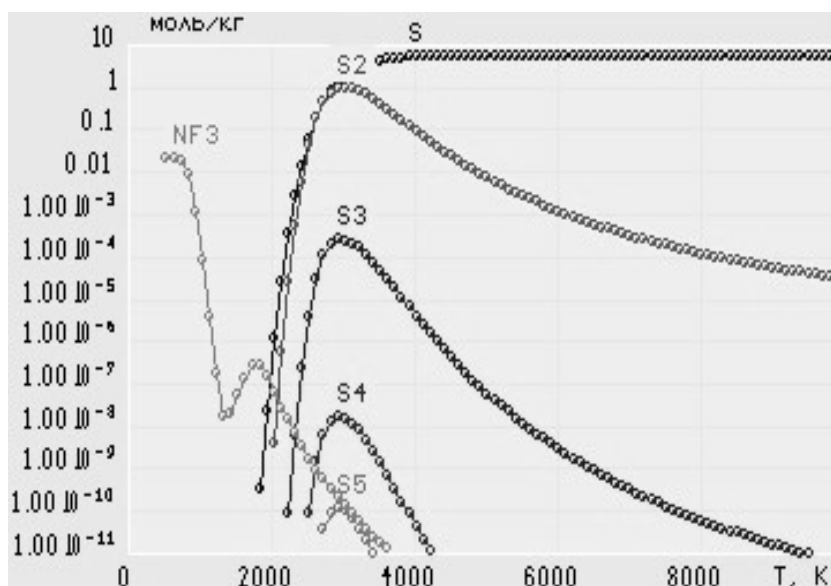


Рис. 73. Расчетные значения мольных концентраций серы и трифторида азота в низкотемпературной плазме N_2 и SF_6 .

В области низких температур стабильными продуктами являются соединение NF_3 , молекулярный азот и конденсированная фаза серы. Расчёты показывают, что в исследуемой системе образование трифторида азота термодинамически возможно.

Энергозатраты электронного пучка на разложение гексафторида серы в смеси с азотом были меньше стандартной энтальпии образования SF_6 , равной 1207 кДж/моль (12.4 эВ/молекулу) [10]. Это указывает на реализацию цепного процесса, инициируемого импульсным электронным пучком. При радиолитическом разложении смеси гексафторида серы с азотом не зафиксирована убыль азота. Поэтому источником энергии на разложение гексафторида серы была не экзотермическая реакция синтеза трифторида азота, а другие экзотермические процессы. Вероятно, что наиболее существенный вклад в разложение гексафторида серы вносит ионно-кластерный механизм цепной реакции. Наличие атомов серы и буферного газа (азота, гексафторида серы и др.) способствует формированию кластеров.

4.4.2. Разложение гексафторида серы в смеси с водородом.

На экспериментальном стенде также были выполнены исследования по восстановлению серы из SF_6 при воздействии импульсного электронного пучка на

газофазную смесь 50 кПа SF₆ + 50 кПа H₂ + 8 кПа Ar [152]. На рис. 74 приведен масс-спектр газа в объеме реактора после воздействия электронного пучка. Основные пики, характерные для продуктов диссоциации SF₆, соответствуют m/e = 64 (димер серы), 68 и 86.

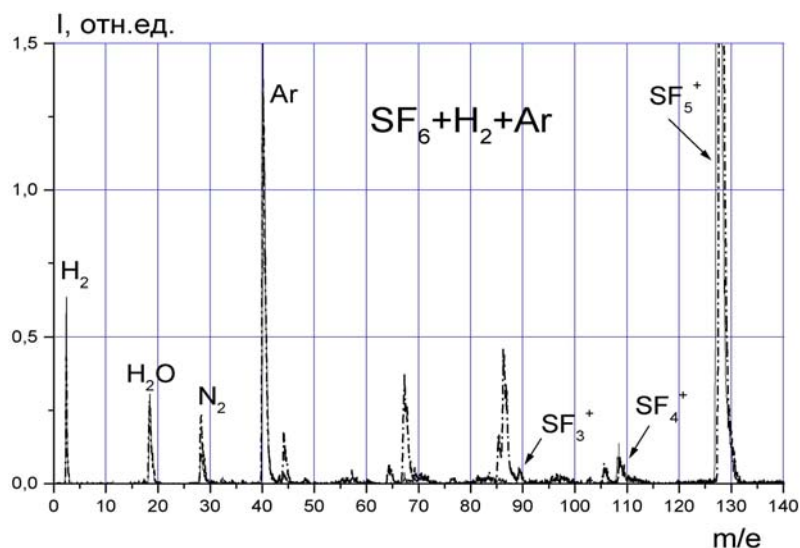


Рис. 74. Масс-спектр смеси SF₆ + H₂ + Ar после облучения

На рис. 75 показано изменение площади пиков, соответствующих гексафториду серы, водороду и димеру серы, с увеличением поглощенной дозы электронного пучка.

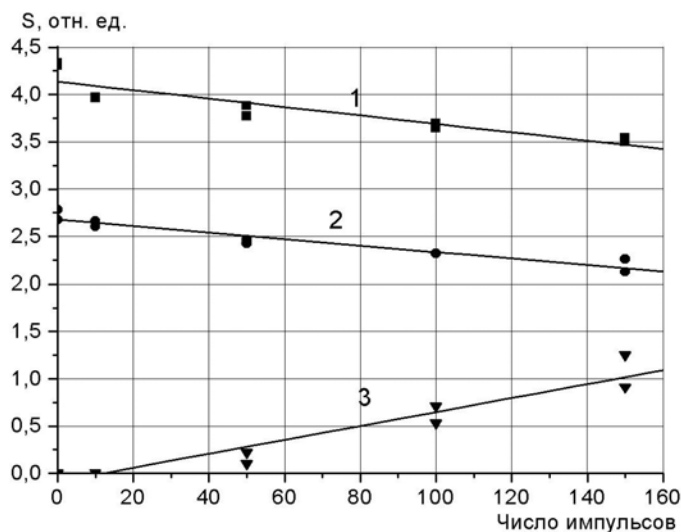


Рис. 75. Зависимость площади пиков от числа импульсов электронного пучка: 1) гексафторид серы SF₅⁺, 2) H₂⁺, 3) димер серы 2S⁺. Значения площади пика водорода увеличены в 20 раз, димера серы – в 50 раз.

После окончания облучения газофазной смеси на поверхности стекла, находившегося в реакторе, сформировалась пленка светло-коричневого цвета. Толщина пленки, образованной при диссоциации гексафторида серы в смеси с водородом, была значительно больше, чем толщина пленки, образованной при разложении SF₆ в смеси с азотом. На рис. 76 показана фотография поверхности стекла, помещенного в реактор со смесью SF₆+H₂+Ar.

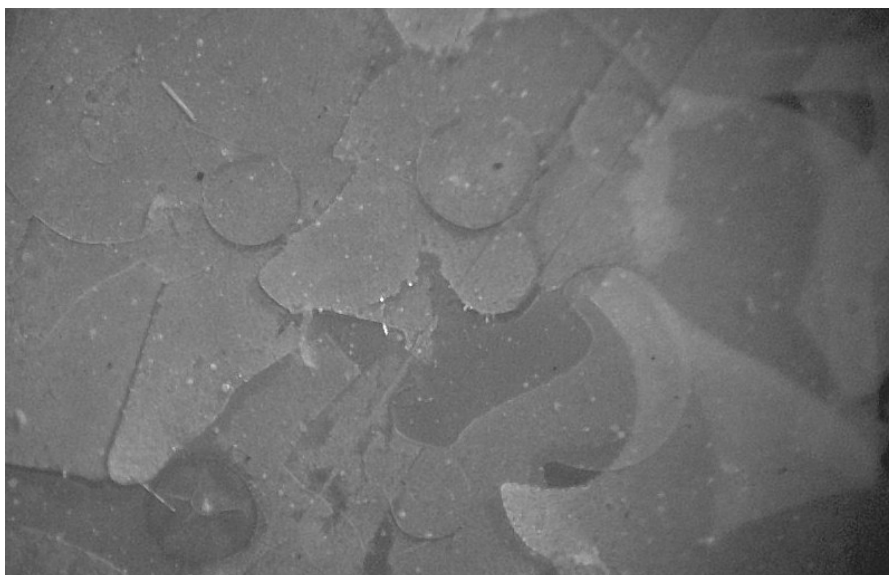


Рис. 76. Фотография пленки, сформированной на поверхности предметного стекла, помещенного в реактор.

В нашем случае за счет диссоциации прямым электронным ударом $SF_6 + e \rightarrow S + 6F$ или диссоциативного захвата низкоэнергетических электронов $SF_6 + e \rightarrow SF_6^- \rightarrow S + 6F$ образуется атомарный фтор, вступающий затем в экзотермическую реакцию с молекулярным водородом $H_2 + F = HF + H + 1.47$ эВ. Энергия, которая выделяется в экзотермической реакции, может расходоваться на разложение исходного гексафторида серы.

Оценим энергозатраты электронного пучка на разложение гексафторида серы в смеси с водородом. Допустим, что 20% энергии электронного пучка поглощается в газе и расходуется на разложение SF_6 (оценка сверху). При разложении 22% исходного гексафторида серы за 150 импульсов (см. рис. 75) энергозатраты электронного пучка на диссоциацию одной молекулы SF_6 не превышали 2.1 эВ.

Расчет низкотемпературной плазмы H_2 и SF_6 был проведен на компьютере с использованием автоматизированной системы термодинамических расчетов «TERRA». Расчеты выполнялись для интервала температур 300-10000 К и интервала давлений исходной смеси 0.01-0.1 МПа. Конечным результатом расчетов были значения равновесных мольных концентраций химических соединений (моль/кг), образование которых в данных условиях термодинамически возможно. На их основе построены графики зависимостей мольных концентраций образующихся химических соединений исследуемой системы от температуры и давления. Расчеты проводились для смесей H_2 и SF_6 в следующих мольных соотношениях: и S:F:H-32:114:2. Часть данных расчётов представлена на рис. 77.

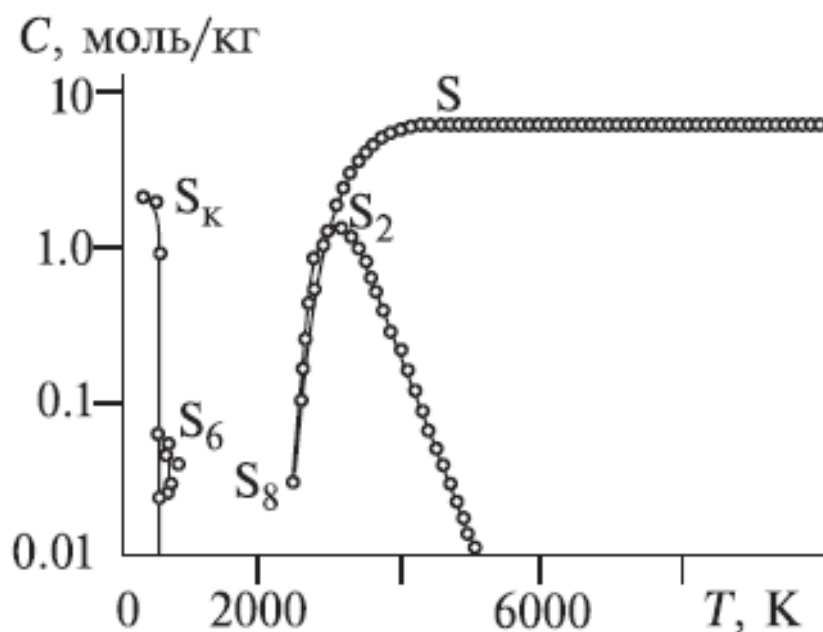


Рис. 77. Расчетные значения мольных концентраций серы в плазме H_2 и SF_6

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 (см. рис. 77).

Выполненные исследования разложения гексафторида серы в смеси с водородом под действием импульсного электронного пучка показали, что в наших экспериментальных условиях радиолиз SF_6 протекает по цепному механизму. При расчете затрат энергии электронного пучка на разложение гексафторида серы мы не учитывали потерь энергии на возбуждение молекул аргона, на нагрев реагентного газа. Поэтому реальные значения затрат энергии электронного пучка на разложение SF_6 меньше 2 эВ и, соответственно, меньше стандартной энтальпии образования SF_6 , равной 1207 кДж/моль (12.4 эВ/молекулу) [10].

4.4.3. Исследование разложения гексафторида вольфрама в плазме импульсного электронного пучка.

В связи с опасностью радиоактивного заражения при работе с гексафторидом урана, на стадии отработки технологии переработки UF_6 мы использовали гексафторид вольфрама. По своим химико-физическим свойствам гексафторид вольфрама аналогичен гексафториду урана. В таблице 13 приведены основные характеристики UF_6 и WF_6 [153, 154].

Таблица 13

Характеристика	UF ₆	WF ₆
Плотность газа, ρ	15.7 · 10 ⁻³ г/см ³	13.3 · 10 ⁻³ г/см ³
Температура кипения при 760 Тор	56.5 °С	17 °С
Показатель адиабаты, γ	1.1	1.1
Молярная масса, μ	352.02	297.84
Коэффициент сдвиговой вязкости, η		1.9 · 10 ⁻⁴ г · см ⁻¹ · сек ⁻¹
Коэффициент теплопроводности, χ		2.5 · 10 ⁻⁵ кал · см ⁻¹ · сек ⁻¹ · град ⁻¹
Теплоемкость, С _p	166.7 Дж · моль ⁻¹ · град ⁻¹	120.5 Дж · моль ⁻¹ · град ⁻¹
Энергия диссоциации	4.7 эВ/молек.	4.5 эВ/молек.
Скорость звука		96 м · сек ⁻¹
Теплота фазового перехода при давлении 760 Тор	28.7 кДж · моль ⁻¹	26.13 кДж · моль ⁻¹

При инъекции электронного пучка в плазмохимический реактор, наполненный смесью WF₆+N₂+Ar, зафиксировано образование пленки на стенках реактора. После напуска воздуха она приобретала темно - синий цвет. Толщина пленки, определенная методом вторичной ионной масс-спектрометрии, составляла около одного микрона, поэтому цвет пленки в основном определялся ее химическим составом, а не ее толщиной. Оксиды, фториды и оксифториды вольфрама, как и большинство соединений поливалентных металлов, имеют разнообразную окраску. Гексафторид вольфрама бесцветен, WF₄ – красно-коричневый, WOF₂ – черного цвета; WOF₄ – бесцветен. Известно соединение WO_{2,96}F_{0,04} имеющее темно-синий цвет [154].

Рентгеноструктурный анализ вещества пленки показал, что это W₂₀O₅₈ (определение по 9–11 пикам). Следовательно, при напуске воздуха в реактор происходит окисление осажденного вольфрама до W₂₀O₅₈. Для компактного вольфрама в присутствии кислорода характерно окисление до диоксида вольфрама [155]. Но выполненные исследования разложения гексафторида вольфрама и тетрахлорида кремния [156, 157, 158] 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±0.5 г/см³ при плотности металлического вольфрама 18.6-19.1 г/см³ [157]. 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 [155].

По изменению давления в реакторе объемом 3 литра после инъекции электронного пучка смесь 120 Тор WF_6 + 120 Тор N_2 + 360 Тор Ar измерены энергозатраты на диссоциацию гексафторида вольфрама. Максимальному изменению давления $\Delta P = 40$ Тор в замкнутом реакторе соответствует (из уравнения состояния) нагрев газовой смеси на $\Delta T = 20$ °C (исходная температура +20 °C).

Допустим, что энергия электронного пучка распределяется в смеси газов пропорционально теплоемкости и молярной доле каждой компоненты смеси. Это справедливо при условии, что время охлаждения газа в реакторе после инъекции пучка больше времени V-T релаксации и времени межмолекулярного обмена поступательной энергией. Для поступательного движения время релаксации неравновесного распределения равно $4/Z$, где Z - число соударений молекул в секунду. При комнатной температуре и атмосферном давлении Z порядка 10^{16} [130]. Время релаксации колебательной энергии возбужденных молекул гораздо больше времени поступательной релаксации, но и оно для смеси газов не превышает единиц миллисекунд [130].

Расчет энергии, затраченной на нагрев реактивной смеси газов, ведем по формуле:

$$Q_{\Sigma} = \sum_i C_i m_i \Delta T$$

где C_i – теплоемкость i -той компоненты смеси при постоянном объеме, m_i – молярная масса i -той компоненты смеси. Расчет сведен в таблицу 14.

Таблица 14

Газ	C_v , Дж · моль ⁻¹ · град ⁻¹	m , моль	Q , Дж
WF_6	109	0.02	43.6
N_2	20.7	0.02	8.3
Ar	12.5	0.06	15

Суммарная энергия равна 66.9 Дж. Энергия электронного пучка, инжестированного в ПХР за один выстрел, составляла 70 Дж (из измерений при поглощении в ПХР, наполненном инертным газом). Допустим, что разность энергии ($\Delta E = 3.1$ Дж) была затрачена на разложение гексафторида вольфрама.

Убыль WF_6 из рабочей смеси, определенная радиационно-акустическим методом, составила 1.2 г за 28 выстрелов, что соответствует разложению $2.4 \cdot 10^{21}$ молекул гексафторида вольфрама. Затраты энергии электронного пучка на разложение одной молекулы WF_6 тогда составляют в наших условиях 0.24 эВ. Эти расчеты выполнены при условии, что разложение гексафторида вольфрама происходит в течение каждой из 28 инъекций электронного пучка в газ.

Причиной аномально низких энергозатрат (существенно меньших энтальпии образования гексафторида вольфрама – 17.8 эВ [10]) на восстановление вольфрама из WF_6 при воздействии импульсного электронного пучка является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе.

Исследование затухания звуковых волн, формируемых в реакторе при инжекции электронного пучка, показало, что коэффициент поглощения звуковых волн при вводе электронного пучка в газофазный гексафторид вольфрама в 14-15 раз выше, чем расчетное значение с учетом затухания гармонических колебаний в замкнутом цилиндрическом реакторе [74]. На рис. 78 показана зависимость коэффициента поглощения энергии звуковых колебаний α в реакторе от давления для разных газов.

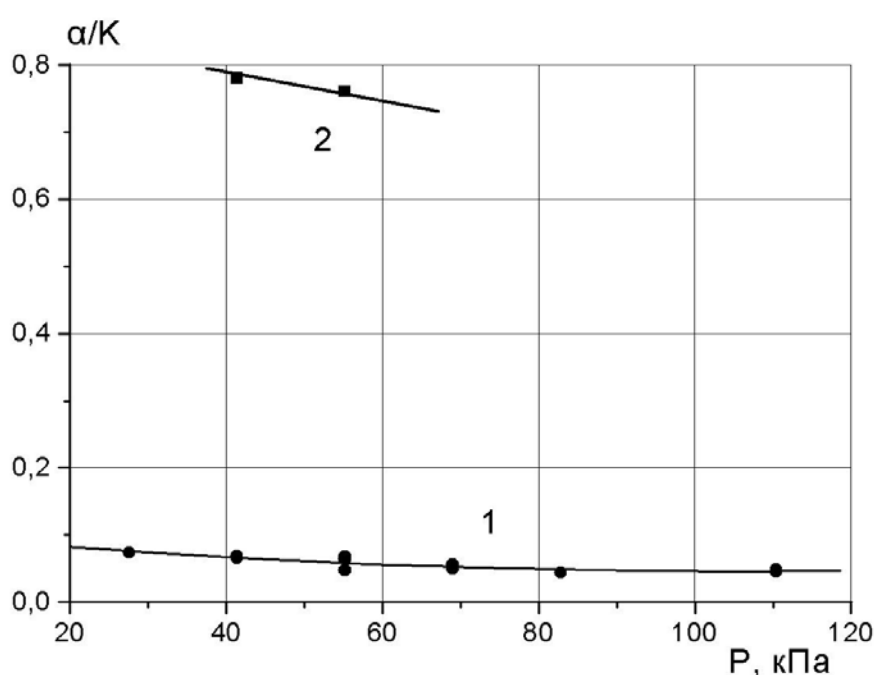


Рис. 78. Зависимость нормированного коэффициента поглощения звука (α/K) в реакторе от давления: 1) N_2 , Ar, O_2 ; 2) WF_6

Для сопоставления коэффициентов поглощения в разных газах величину α нормировали на коэффициент, учитывающий теплофизические свойства газов [74]. Точки на рис. 78 соответствуют экспериментальным данным, кривая 1 – расчет по формуле, учитывающей поглощение при отражении от торцов реактора и боковых стенок при распространении вдоль реактора [69]. Для азота, аргона и кислорода расхождение расчетных и экспериментальных значений не превышает 30%. Точки 2 соответствуют 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.

4.5. Разложение тетрахлорида кремния.

Исследования процессов разложения газо-фазного тетрахлорида кремния в смеси с водородом и аргоном проведены при воздействии импульсного электронного пучка со следующими параметрами - энергия электронов 300 кэВ, ток пучка в максимуме 6 кА, длительность импульса на полувысоте 60 нс, плотность тока на входе реактора не более 0.4 кА/см² (ускоритель ТЕМП). При воздействии на смесь SiCl₄+H₂+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. 79. Состав смеси газов определяли по показаниям масс-спектрометра MX-7304.

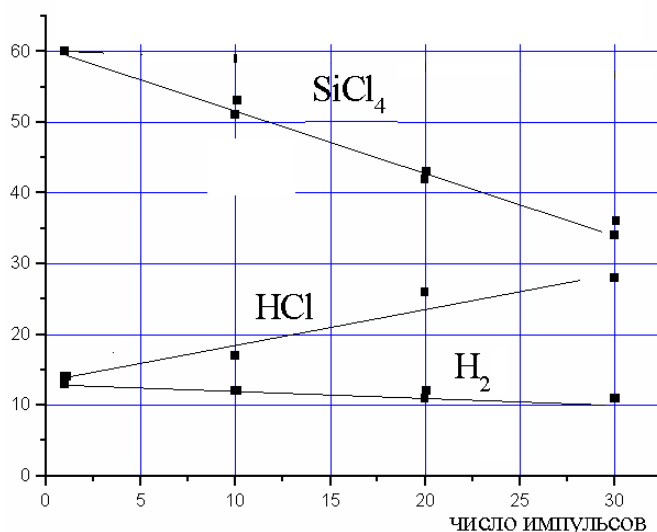


Рис. 79. Зависимость содержания компонент смеси в реакторе от поглощенной дозы (числа импульсов) электронного пучка.

В объеме реактора образовывался порошок темного цвета, который после напуска воздуха в реактор приобретал белый цвет. При этом энергозатраты электронного пучка на диссоциацию молекулы SiCl₄ 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 [159].

Процесс разложения тетрахлорида кремния при воздействии импульсного электронного пучка имел ряд особенностей. Нагрев продуктов плазмохимического процесса (контролируемый по изменению давления в замкнутом реакторе) происходил до температуры, значительно превышающий нагрев только электронным пучком. Зависимость энергии, затраченной на нагрев газа в реакторе при инъекции электронного пучка, от массы исследуемого газа показана на рис. 80. Кривая 1 соответствует парофазному SiCl₄ или его смеси с аргоном и водородом (в этом случае m – парциальная масса тетрахлорида кремния), кривая 2 – аргону и азоту. Для предотвращения конденсации SiCl₄ на стенках при давлении

выше 200 Тор (давление насыщенных паров при 30 °С) реактор нагревали до температуры 60°С (температура кипения SiCl₄ при нормальных условиях 57 °С [159]).

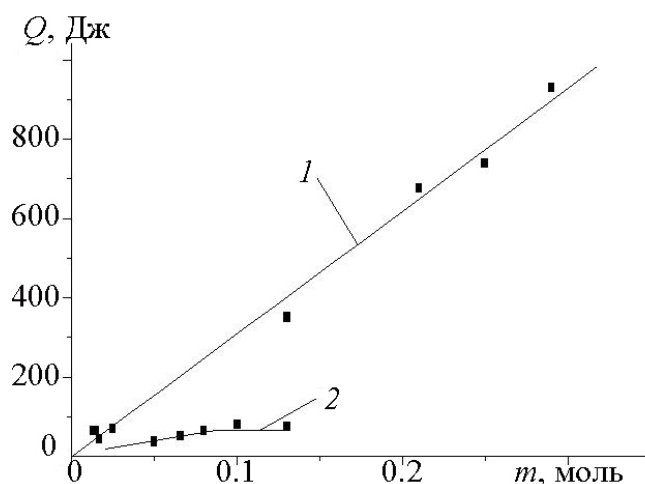


Рис. 80. Зависимость энергии, затраченной на нагрев газа в реакторе при инъекции электронного пучка, от массы газа в плазмохимическом реакторе - SiCl₄ (1); аргона, азота - (2). Энергия электронного пучка в импульсе 90 Дж.

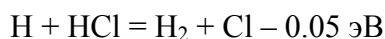
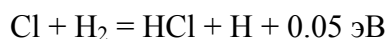
Зависимость энергозатрат электронного пучка от массы газа для азота и аргона имеет обычный вид - рост в области низких давлений (200-600 Тор в используемом реакторе, для электронов с энергией 300 кэВ), когда пробег электронов пучка и электронов ионизационного каскада превышает длину реактора. Часть энергии 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 (рис. 80) наблюдается плато. Максимальная энергия, затраченная на нагрев газа и измеренная по скачку давления, составляет 70 Дж.

Расчет значений энергии, затраченной на нагрев тетраоксида кремния и его смеси с другими газами при инъекции электронного пучка (кривая 1 рис. 80) по показаниям датчика давления 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 рис. 80, что также свидетельствует о другом источнике нагрева SiCl₄, кроме нагрева электронным пучком.

Причиной низких затрат энергии пучка на разложение SiCl₄ (существенно меньших энергии диссоциации тетраоксида кремния) и значительный нагрев газа является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе с выделением энергии.

В условиях описываемых экспериментов, за счет диссоциации тетраоксида кремния электронным ударом $\text{SiCl}_4 + e \rightarrow \text{Si} + 2\text{Cl}_2 + e$ или диссоциативного прилипания низкоэнергетичных электронов $\text{SiCl}_4 + e \rightarrow (\text{SiCl}_4)^- \rightarrow \text{Si} + 2\text{Cl}_2 + e$ образуется атомарный

хлор, который в смеси с молекулярным водородом инициирует протекание реакций, важнейшие из которых (аналогично низкотемпературной гомогенной реакции хлора с водородом [110]):



Возможной причиной убыли тетрахлорида кремния является синтез трихлорсилана. Замещение хлора в SiCl_4 на водород с образованием трихлорсилана происходит при температуре 400°C в присутствии катализаторов (алюминий или цинк) [159]. При инъекции СЭП в смесь тетрахлорида кремния с водородом температура газа повышалась не более чем на 50°C , поэтому фиксируемая убыль SiCl_4 в реакции $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 = \text{SiHCl}_3 + \text{HCl}$ или $\text{SiCl}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{HCl}$ в условиях описываемых экспериментов маловероятна. Кроме того, в газофазных продуктах реакций, протекающих сразу после инъекции СЭП, образование трихлорсилана, соответствующее убыли того же количества тетрахлорида 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).

4.6. Синтез оксидов азота.

Окисление атмосферного азота в плазме помимо большого прикладного значения, интересно потому, что оно может эффективно стимулироваться колебательным возбуждением реагирующих молекул. Экспериментальные исследования синтеза NO в неравновесной плазме проводили с начала 30-х годов в тлеющем разряде. КПД синтеза азота оставался в этих системах низким. Относительно более высокие значения энергетической эффективности были получены при атмосферном давлении в несамостоятельном разряде, поддерживаемом сильноточным пучком релятивистских электронов, энергозатраты составляли около 7 эВ/молек. NO . Наиболее низкие энергозатраты (~ 3 эВ/молек.) достигнуты в неравновесном СВЧ-разряде с магнитным полем, работающим в условиях электронно-циклотронного резонанса [38]. В [38] 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.

В [160] 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/молек.) при концентрации окиси азота менее 1%. В барьерном разряде в воздухе в

результате проведенных экспериментов [160] обнаружена новая область эффективного образования окиси азота. Было найдено, что в этой области энергозатраты достигают величины 11 эВ/молек. при концентрации оксида азота 1%. В этой области озон и высшие окислы азота практически отсутствуют.

В работе [161] 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 величина энергозатрат на синтез монооксида азота минимальна при равном содержании компонент в азотно-кислородной смеси и составляет при этом 75 эВ/молек. NO.

В плазме, формируемой сильноточным импульсным электронным пучком, выполнены исследования синтеза оксида азота [162, 163]. Исследования проводились на электронном ускорителе ТЭУ-500. Изменение состава смеси контролировалось квадрупольным масс-спектрометром МХ-7304. В эксперименте использовалась смесь газов $H_2+O_2+N_2$ атмосферного давления. В качестве калибровочного газа (для масс-спектрометра) использовался аргон (не более 5%). При воздействии электронного пучка на смесь в реакторе инициировалась цепная реакция окисления водорода, энергия которой расходовалась на синтез оксидов азота. На рис. 81 представлены масс-спектры состава смеси до и после воздействия электронного пучка при полной энергии пучка 90 Дж.

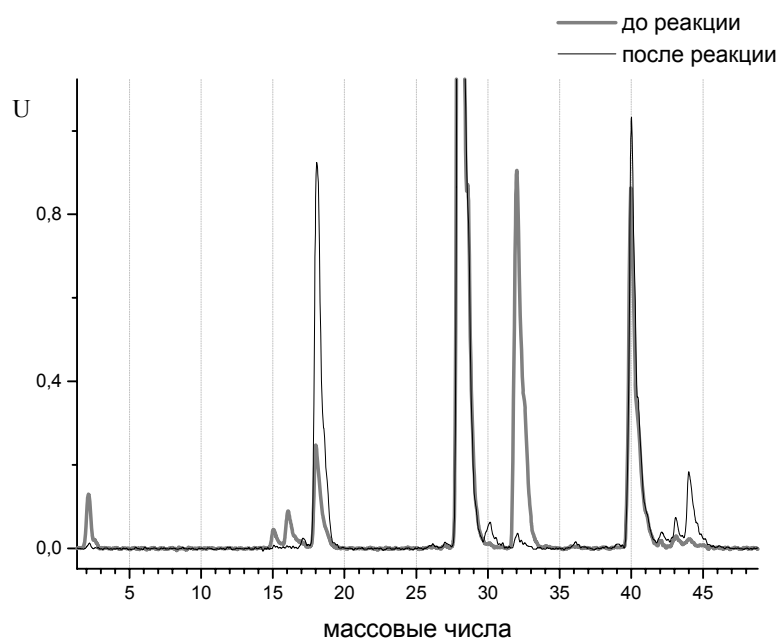


Рис. 81. Масс-спектры облучаемой смеси газов до и после реакции при суммарном давлении смеси 400 Тор.

При воздействии импульсного электронного пучка на кислород-азот-водородную смесь газов происходит плазмохимическая реакция с образованием оксидов азота, причем реализуется режим парциального окисления. Конечные продукты реакции - оксиды азота NO и N₂O. Диоксид азота NO₂ в продуктах реакции не зафиксирован. Энергозатраты на окисление азота составляют 0.11 эВ/молек., что значительно ниже значений, достигнутых другими методами синтеза оксида азота.

4.7. Заключение.

1. Импульсное воздействие электронным пучком приводит к значительному снижению температурного предела воспламенения смеси кислорода с водородом и сокращению периода индукции. Но теоретические значения поглощенной дозы импульсного электронного пучка (литературные данные), требуемые для смещения пределов воспламенения, значительно превосходят экспериментально измеренные значения.

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

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

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

5. Выполненные экспериментальные исследования разложения гексафторида вольфрама и гексафторида серы под действием импульсного электронного пучка показали, что реализуется цепной механизм разложения фторида. Энергозатраты электронного пучка на процесс восстановления значительно ниже энергии диссоциации WF₆ и SF₆. Неравновесный характер процесса восстановления обеспечивает стабилизацию димера серы после окончания процесса разложения, что не наблюдается при термодинамическом равновесии.

ГЛАВА 5. НЕРАВНОВЕСНЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

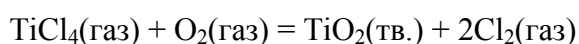
Открывшиеся в 90-е годы значительные перспективы использования особых, иногда уникальных физических, химических, механических, биологических свойств наноразмерных частиц и материалов на их основе позволили признать их применение новой «ключевой» технологией XXI века, сравнимой по значимости с уже развитыми ранее компьютерно-информационной и биотехнологиями. Основную часть применяемых наночастиц составляют оксиды (61.3% в 1996 году, 73.4% в 2000 году). При этом наиболее широко используются оксиды SiO₂ (28.5%), Al₂O₃ (22,1%) и TiO₂ (8.8%) [164]. Широкое применение уникальных свойств дисперсных и компактированных наноматериалов часто сдерживается высокой стоимостью их получения. Поэтому в настоящее время ведутся обширные исследования по разработке новых технологий их синтеза [165].

5.1. Методы синтеза и сравнение 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 он имеет высокий показатель преломления (>2,5), хорошую фотокаталитическую активность, высокое сопротивление химическим воздействиям и термически стабилен. Мировое потребление TiO₂ в 2001 г. превысило 4 млн. т. В настоящее время он хорошо изучен и синтезирован многими способами. Поэтому основные закономерности разных способов получения нанодисперсных материалов можно сравнивать по характеристикам синтезированного диоксида титана.

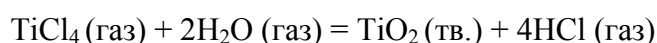
Известно, что диоксид титана - это материал с несколькими кристаллическими формами, четыре из которых найдены в природе: рутил, анатаз, брукит и TiO₂(B). Нанокристаллический анатаз используется как фотокатализатор и в солнечных элементах. Нанодисперсный кристаллический диоксид титана со структурой типа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

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



В работе [166] 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 2000К. Средний размер частиц составлял 15–30 нм при содержании частиц со структурой анатаз от 40% до 80%. Но высокая температура синтеза (1700 - 2000К) усложняет технологический процесс [166, 167].

С целью снижения температуры и уменьшения размера частиц порошка в работе [167] выполнены исследования газофазного гидролиза тетрахлорида титана по реакции:



Получено, что при температуре синтеза 560-700К образуется аморфный TiO_2 , а при температуре 700-900К - кристаллический с решеткой типа анатаз. Продолжительность пребывания смеси газов в реакторе изменялась от 0.3 с до 1 часа. На рис. 82 приведены рентгенограммы порошка TiO_2 , полученного при разной температуре.

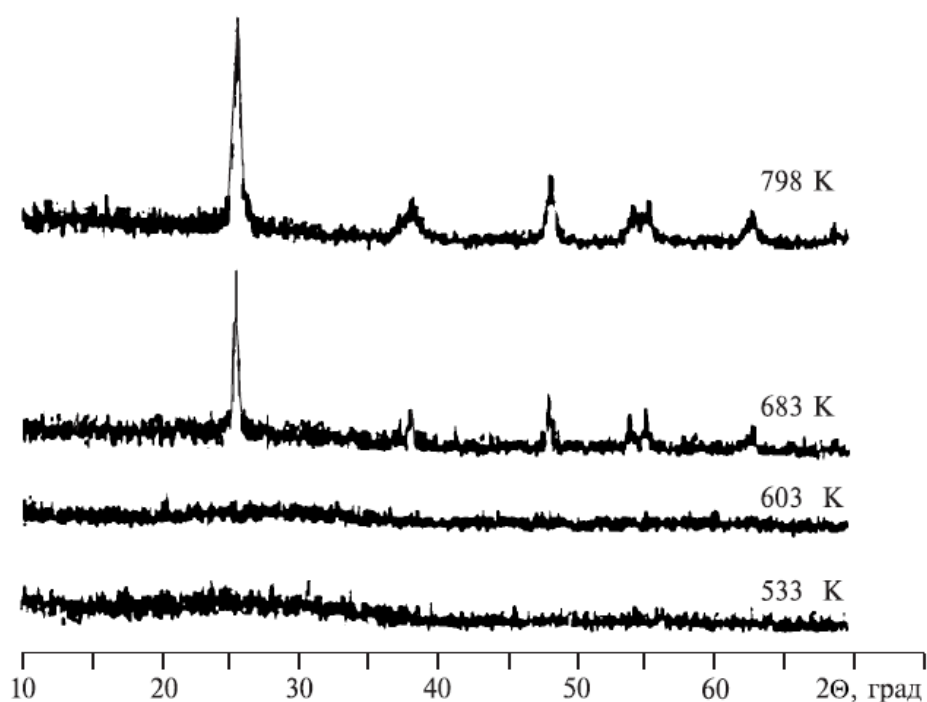


Рис. 82. Рентгенограммы диоксида титана, синтезированного при разной температуре [167].

Авторы отмечают низкую агломерируемость порошка. Средний размер частиц, измеренный с помощью просвечивающего электронного микроскопа и по методу БЭТ, совпадает. Средний размер частиц диоксида титана уменьшается с ростом температуры синтеза с 120 нм (560К) до 18 нм (при 825К). На рис. 83 показана фотография порошка, полученная на просвечивающем электронном микроскопе. В статье приведены также данные сравнения разных методов получения нанодисперсного диоксида титана (см. таблицу 15).

Таблица 15

Метод синтеза	Хлорный процесс (газофазный)	Классический сульфатный процесс (жидкофазный)	Пламенный синтез (газофазный)	Пиролиз титанорганических соединений (газофазный)	Конденсация в инертном газе (PVD)	Золь-гель метод (жидкофазный)
Исходные материалы	$\text{TiCl}_4 + \text{O}_2$	$\text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, например	Ti	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ например
Характер процесса	Постоянный	Периодический	Постоянный	Постоянный	Периодический	Периодический
Температура синтеза (°C)	1400-1500	Синтез ниже 100, Отжиг выше 700	Выше 1000	900		Гидролиз ниже 100, отжиг выше 600
Размер частиц (нм)	100-400	100-400	30-60	<100	5-15	15
Агломируемость	слабая	сильная	Слабая или сильная	слабая	слабая	сильная
Выход продукции	комерческий	комерческий	комерческий	Лабораторный масштаб	Лабораторный масштаб	Лабораторный масштаб
Побочные продукты	Cl_2 ,	H_2SO_4 , кислая вода, SO_2 , SO_3	$\text{Cl}_2 + \text{HCl}$	C_4H_8 или $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	—	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и орг. растворитель
Основные проблемы	сильная коррозия	большие энергозатраты, Большой расход воды	большой разброс частиц по размеру	дорогой прекурсор, содержание углерода в частицах TiO_2	Очень низкий выход	Дорогой прекурсор и растворители

В работах [168, 169, 170] выполнены исследования синтеза нанодисперсного диоксида титана при термическом газофазном разложении металлоорганического прекурсора, в качестве которого использовался тетрабутоксититан (titanium tetraisopropoxide) $(C_4H_9O)_4Ti$. Температура разложения тетрабутоксититана ниже 800К, но только при температуре в реакторе выше 800К отмечается начало формирования частиц с кристаллической фазой типа анатаз, и при температуре выше 900К все частицы имеют такую кристаллическую структуру. Формирование кристаллической структуры типа рутил начинается при температуре разложения выше 1500К [168].

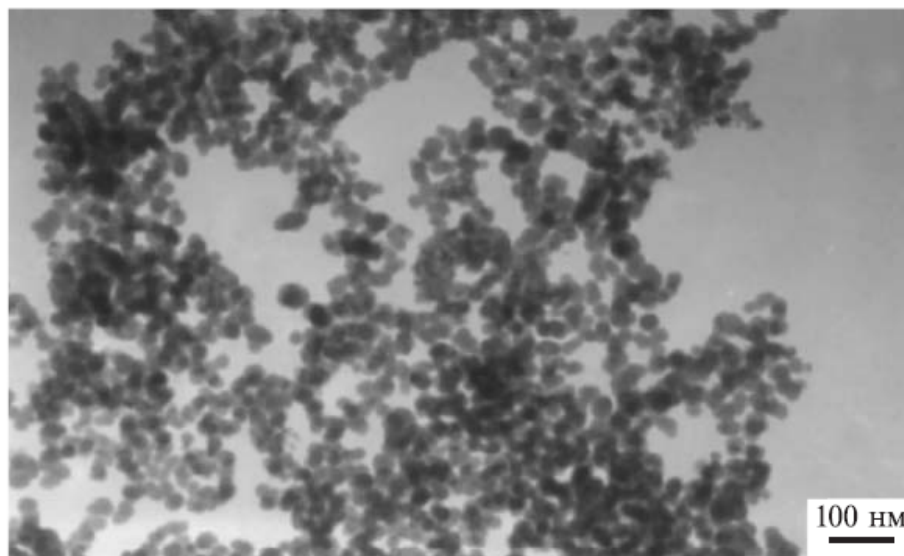


Рис. 83. ПЭМ - фотография нанодисперсного диоксида титана. Температура синтеза 710К.

В работе [169] разложение тетрабутоксититана в смеси с кислородом (давление смеси 30 Па) проводилось в плазме ВЧ-разряда. Несмотря на высокую температуру в области разряда, при разложении $(C_4H_9O)_4Ti$ образовывались аморфные частицы диоксида титана со средним размером 25 нм. При последующем отжиге при температуре 900-1100К формировалась кристаллическая структура частиц. Решетка типа рутил в заметных количествах формировалась только при температуре выше 1100К.

В работе [170] также отмечается формирование нанодисперсного диоксида титана с решеткой типа анатаз при температуре разложения тетрабутоксититана 900К. При отжиге частиц при температуре выше 1000К происходит перестройка решетки в рутил.

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 [171, 172], показывает, что для формирования кристаллической

решетки важны условия формирования частиц, а не начальная температура абляционной плазмы. В работе [171] 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). При распылении титановой подложки в атмосфере He+O₂ обнаружено формирование частиц TiO₂ со структурой анатаз и размером частиц 10-50 нм. При лазерном распылении массивной подложки из диоксида титана в инертной атмосфере (He) формируются аморфные нанодисперсные частицы TiO₂. Подложки из диоксида титана были получены прессованием частиц TiO₂ с кристаллической решеткой анатаз или рутил. Только при распылении диоксида титана в атмосфере кислорода удалось получить нанодисперсный TiO₂ с кристаллической структурой (тип - анатаз) [171]. Авторы отмечают, что полученные частицы имеют бимодальное распределение по размеру - крупные частицы (0.1-1 мкм) и мелкие (10-50 нм). Крупные частицы формируются при выбросе фрагментов подложки, а мелкие - при конденсации молекулярного пара. Условия синтеза частиц при абляции лазерным излучением и их свойства приведены в таблице 16. Белым цветом обладают только кристаллические частицы. Серый цвет синтезированного порошка означает присутствие большой доли аморфной фазы диоксида титана.

Таблица 16. Условия синтеза и параметры порошка.

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

Выполненные исследования мелких частиц диоксида титана (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 инертной атмосфере формируются аморфные частицы, имеющие серый цвет. В работе представлена схема процесса синтеза диоксида титана.

В работе [172] выполнены исследования нанодисперсных частиц, полученных при распылении импульсным лазерным излучением (1.8 Дж/см²) в атмосфере гелия подложки из диоксида титана (рутил).. Получено, что частицы (размер 1-50 нм) имеют металлическое ядро (Ti) и оболочку, состоящую из кристаллического диоксида титана (рутил и анатаз).

Кристаллический диоксид титана был получен также при распылении в атмосфере кислорода (10 Тор) массивной титановой подложки импульсным ионным пучком [173].

Плотность энергии ионного пучка на подложке составляла 30 Дж/см^2 . Авторы отмечают формирование мелких (4-45 нм) и крупных (0.3-2 мкм) частиц.

Электрический взрыв проводников, обеспечивая неравновесный характер процесса формирования наночастиц [174], позволяет синтезировать частицы с новыми свойствами, в частности с высокой избыточной энергией [175]. В этом способе формируется смесь частиц микрометрового размера и нанодисперсных частиц. При использовании специальных фильтров возможно собрать синтезированные наночастицы с удельной площадью до $40\text{-}80 \text{ м}^2/\text{г}$, которые составляют до 30% общей массы частиц. Производительность установки составляет 100-200 г/час нанодисперсии. Взрыв металлической проволоки в атмосфере кислорода или воздуха приводит к формированию нанодисперсных оксидов металлов. Получено [174], 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 оксидных наночастиц в 2-2.5 раза выше, чем у синтезированных этим способом металлических наночастиц. Нанооксиды имеют сферическую форму и относительно гладкую поверхность. На рис. 84 показана фотография частиц диоксида титана, полученных при взрыве титановой проволоки в атмосфере кислорода. Частицы имеют кристаллическую структуру, тип кристаллической решетки (рутил или анатаз) определяется условиями синтеза [174].

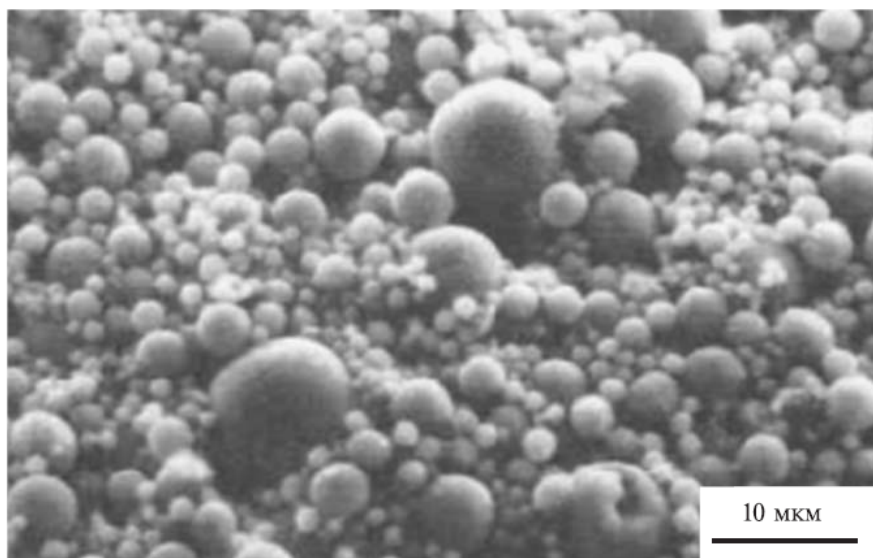


Рис. 84. СЭМ - фотография частиц TiO_2 , полученных методом взрыва титановой проволоки в кислородсодержащей атмосфере [174].

При синтезе нанодисперсного диоксида титана материал исходного титансодержащего продукта также не определяет кристаллическую структуру полученных частиц TiO_2 . В работе [176] 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). При малой концентрации кислорода частицы имели ядро из нитрида титана и оболочку из диоксида титана с кристаллической структурой типа рутил. При избыточном содержании кислорода частицы полностью состояли из диоксида титана, но со структурой типа анатаз.

В отличие от газофазных методов синтеза нанодисперсного диоксида титана, жидкофазный синтез происходит при низкой температуре, например в сульфатном процессе не выше 400К [166]. Но образующиеся частицы являются аморфными и для формирования кристаллической структуры требуется последующий отжиг при $T > 600\text{K}$ (анатаз) и $T > 900\text{K}$ (рутил) [177]. Кроме того, как показали термогравиметрические исследования, полное удаление гидроксильной группы и остатков органических компонент происходит при температуре выше 800К. На рис. 85 приведена зависимость изменения массы синтезированного золь-гель методом нанодисперсного диоксида титана при нагреве.

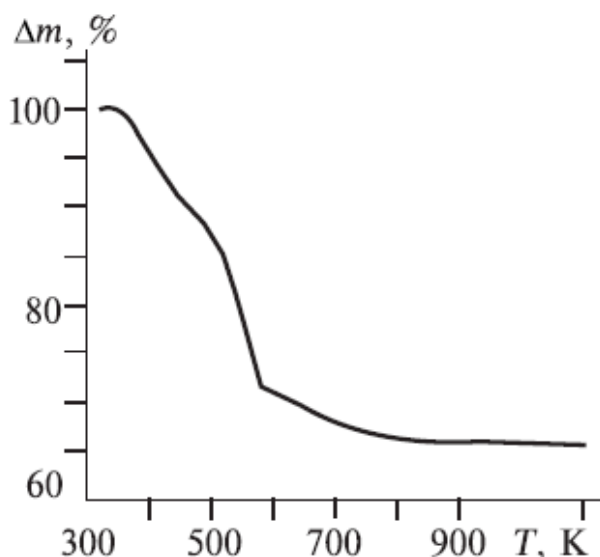


Рис. 85. Термогравиметрический анализ (TGA) нанодисперсного диоксида титана, синтезированного золь-гель методом [166].

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.

Сравнение параметров синтезированного диоксида титана, полученного разными способами, приведено в таблице 17.

5.2. Методы синтеза нанодисперсного диоксида кремния.

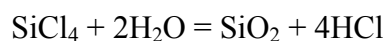
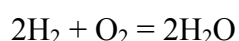
В 1942 году фирма ДЕГУССА опубликовала способ высокотемпературного гидролиза. В последующий период этот способ был доведен до промышленного совершенства, а произведенный этим способом продукт нашел применение во всем мире под названием AEROSIL. Изготовление AEROSIL производится с помощью гидролиза летучего кремниевого соединения в пламени гремучего газа. При этом создается мелкозернистая

двуокись кремния, что является характерным для этого способа производства. За счет соответствующих изменений условий реакции целенаправленно варьируются свойства продукта. Для различных областей применения фирма ДЕГУССА предлагает специальные типы AEROSIL.

Таблица 17.

Способ синтеза TiO ₂	Исходные вещества	Размер частиц	Температура синтеза	Структура решетки	
Хлорный процесс	TiCl ₄ + O ₂	100-400 нм	1400-1500 °С	Rutile anatase	[166]
Окисление в диффузном пламени	TiCl ₄ + O ₂	15-30	1700 °С	Anatase + Rutile	[166]
Газофазный гидролиз	TiCl ₄ + H ₂ O	18-120 нм	Ниже 600 °С	Аморфные + anatase	[167]
droplet-to-particle method	(C ₄ H ₉ O) ₄ Ti. + пропанол	20 – 40	500 °С выше 1000	anatase Rutile	[168]
Разложение в плазме ВЧ-разряда	(C ₄ H ₉ O) ₄ Ti. + O ₂	Ср. размер 25 нм		Аморфные	[169, 170]
Лазерная абляция	Ti (или TiO ₂) + O ₂	10 - 50 нм 0.1-2 мкм		anatase	[171, 172]
Абляция импульсным ионным пучком	Ti + O ₂	4 - 45 нм 0.3-2 мкм		Rutile +anatase	[173]
Окисление в плазме СВЧ-разряда	TiN + O ₂	средний 50 нм		anatase	[176]
Электрический взрыв проволоки	Ti + O ₂	20-100 нм		rutile+anatase	[174]
Сульфатный процесс (мокрый способ)	TiOSO ₄ + H ₂ O	100-400 нм	Гидролиз- до 100°С, отжиг - выше 700°С	Rutile +anatase	[166]

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



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

В работе [178] 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 паро-воздушная 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 проведенным в работе [178] физико-химическим исследованиям порошка было определено, что частицы в полученных порошках действительно входят в состав вторичных конгломератов, обладают определенной пористостью и имеют полностью аморфную структуру. Частицы диоксида кремния состоят из кремнеземного ядра, гидроксильной оболочки и адсорбированной воды, содержат на поверхности другие молекулы, в частности, органику.

В работе [179] 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 [180]. Используя коронный разряд, как ионизатор, для системы tetraethylorthosilicate (TEOS)+O₂ авторами были получены наночастицы SiO₂. Фотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе, показали, что кулоновская сила отталкивания заряженных частиц препятствует их коагуляции.

Авторами [181] представлена новая экспериментальная установка проточного диффузионного пламенного реактора для получения наноразмерного диоксида кремния с помощью окисления гексаметилдисилоксана. В ходе усовершенствования установки была улучшена производительность до 130 г/час. Как утверждают авторы, размер можно изменять в пределах от 15 до 170 нм.

Заключение.

1. Все газофазные методы получения нанодисперсного порошка диоксида титана и кремния являются высокопроизводительными, но существенным недостатком этих методов является высокая температура синтеза, что приводит к высоким энергозатратам.

2. Для газофазного синтеза нанодисперсных частиц TiO₂ с кристаллической структурой наиболее важным параметром является температура газа в области конденсации. Кристаллическая структура частиц в равновесных условиях формируется только при

температуре выше 900К (анатаз) и 1100К (рутил). Если в области конденсации температура ниже, то образуются аморфные частицы и в дальнейшем требуется отжиг.

3. 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 не является экологически безопасным из-за использования органических растворителей.

4. На настоящее время не существует неравновесных плазмохимических газофазных методов получения нанопорошков TiO_2 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. Поэтому новый метод синтеза нанодисперсных оксидов был 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 их галогенидов [182]. 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.

Для исследований плазмохимических процессов был реконструирован в электронный вариант ускоритель «Темп» [70]. Параметры пучка - кинетическая энергия электронов 300 кэВ, ток пучка в максимуме 6 кА, длительность импульса на полувысоте 60 нс, плотность тока на входе реактора 0.4 кА/см^2 .

При воздействии электронного пучка на смесь $SiCl_4+H_2$ с увеличением числа импульсов зарегистрирована убыль тетрахлорида кремния и наработка хлористого водорода (см. раздел 4.5). 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 парофазном тетрахлориде кремния в 12-19 раз выше, чем расчетное значение. Расчет выполнен по формуле (36), учитывающей затухание гармонических колебаний в замкнутом цилиндрическом реакторе. На рис. 86 показана зависимость коэффициента поглощения энергии звуковых колебаний в реакторе от давления для нескольких газов.

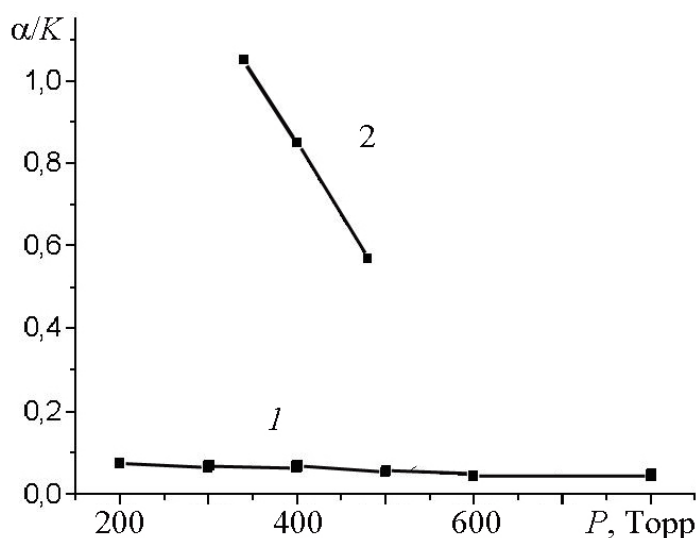


Рис. 86. Зависимость нормированного коэффициента поглощения звука в реакторе от давления: 1- Ar , O₂, N₂; 2 – SiCl₄

Для сопоставления коэффициентов поглощения в разных газах его величину нормировали на коэффициент, учитывающий теплофизические свойства газов [69]. Точки на рис. 86 соответствуют экспериментальным данным, кривая 1 - расчет по формуле (36). 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 [165, 155], 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 SiO₂. Расчеты баланса энергии при разложении тетрахлорида кремния показали, что энергозатраты СЭП на диссоциацию молекулы SiCl₄ составляют не более 1.9 эВ (оценка сверху).

Выполненные исследования диссоциации паро-фазного тетрахлорида кремния и измерения энергозатрат показали, что при инъекции сильнооточного 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 SiCl₄ и энергии диссоциации тетрахлорида кремния [158].

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 реагентной 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) [183, 184]. Исследования были выполнены на импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 [71]. Химические реакции процесса описаны в разделе 4.5. Для смеси (в ммоль) 50 O₂ + 75 H₂ + 20 SiCl₄ полное разложение тетрахлорида кремния происходило 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 SiCl₄, равной 638 кДж/моль [159]. Баланс энергии основных процессов, происходящих при воздействии импульсного электронного пучка на смесь тетрахлорида кремния с кислородом и водородом, приведен в таблице 18.

Таблица 18. Баланс энергии процессов.

Энергия электронного пучка	100 Дж
Энтальпия образования 20 ммоль тетрахлорида кремния (638 кДж/моль)	12.8 кДж
Энерговыделение в реакции H ₂ + 0.5 O ₂ = H ₂ O + 241.8 кДж/моль	7.3 кДж
Энерговыделение в реакции Si + O ₂ = SiO ₂ + 911 кДж/моль	18.2 кДж

Внешний вид синтезированного порошка SiO_2 показан на рис. 87.



Рис. 87. Внешний вид синтезированного диоксида кремния.

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 реagentной смеси указывает на цепной разветвленный характер процесса синтеза диоксида кремния при разложении SiCl_4 . Изменение давления в плазмохимическом реакторе показано на рис. 88.

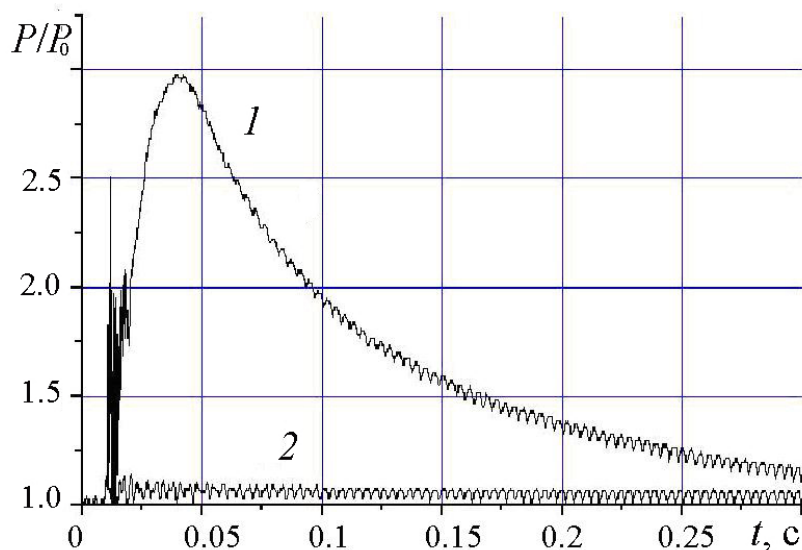


Рис. 88. Изменение давления (нормированного на исходное давление) в замкнутом реакторе, при инъекции импульсного электронного пучка в смесь $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2$: 1-цепная реакция, 2-нагрев смеси газов электронным пучком.

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: Si-36.14%, O-63.62%, Ca-

0.1%, K-0.2%, Pb-0.11%, Al-0.11%. Следует отметить полное отсутствие (в пределах чувствительности прибора) хлора в образующемся твердом продукте.

Химический состав диоксида кремния был определен также на энергодисперсионном рентгено-флуоресцентном спектрометре «Oxford ED2000». На рис. 89 показан рентгено-флуоресцентный спектр синтезированного диоксида кремния.

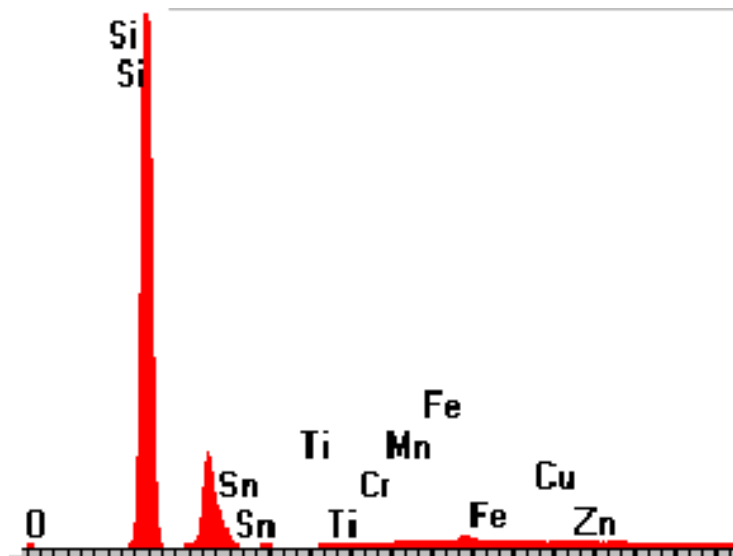


Рис. 89. Рентгено-флуоресцентный спектр диоксида кремния.

Химический состав наноразмерного порошка, определенный рентгено-флуоресцентным методом: Si - 99.50, Fe - 0.22, Cu - 0.058, Zn - 0.04 мас. %. 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 (см. рис. 90).

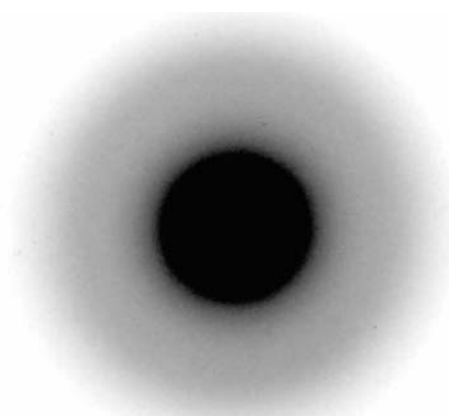


Рис. 90. Микродифрактограмма УДП диоксида кремния

Наличие аморфной структуры синтезированного диоксида кремния подтверждает и рентгенофазовый анализ (см. рис. 91).

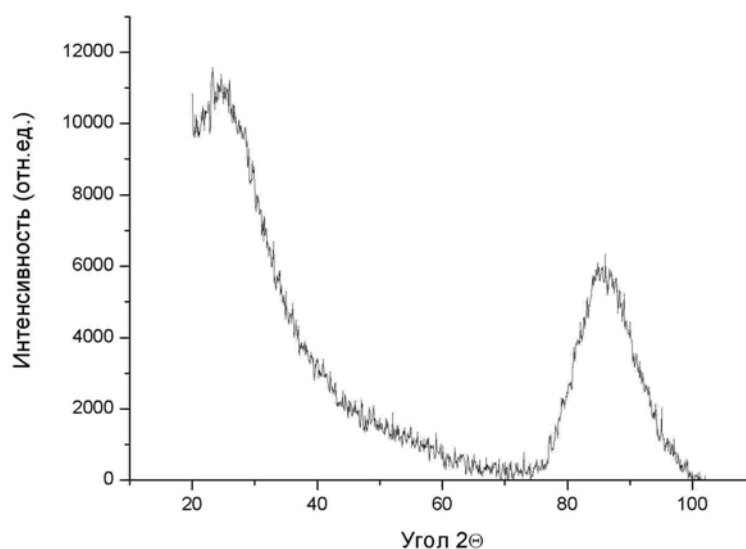


Рис. 91. Рентгенофазовый анализ аморфного диоксида кремния.

5.3.4. Распределение наночастиц диоксида кремния по размеру в зависимости от режима плазмохимического синтеза.

В данном разделе представлены результаты исследования распределения наночастиц диоксида кремния по геометрическому размеру в зависимости от концентрации исходной смеси газов и режима проведения плазмохимического синтеза, инициируемого импульсным высокоэнергетическим электронным пучком, из газо-фазной смеси тетрахлорида кремния, водорода и кислорода. Обнаружена закономерность укрупнения частиц при последующем воздействии импульсного электронного пучка [185].

а) влияние концентрации тетрахлорида кремния в исходной реакционной смеси.

Исследования выполнены при изменении содержания тетрахлорида кремния и постоянном парциальном давлении кислорода и водорода. На рис. 92 представлена ПЭМ-фотография и гистограмма распределения частиц диоксида кремния. Получено, что средний размер синтезируемых частиц равен 134 нм.

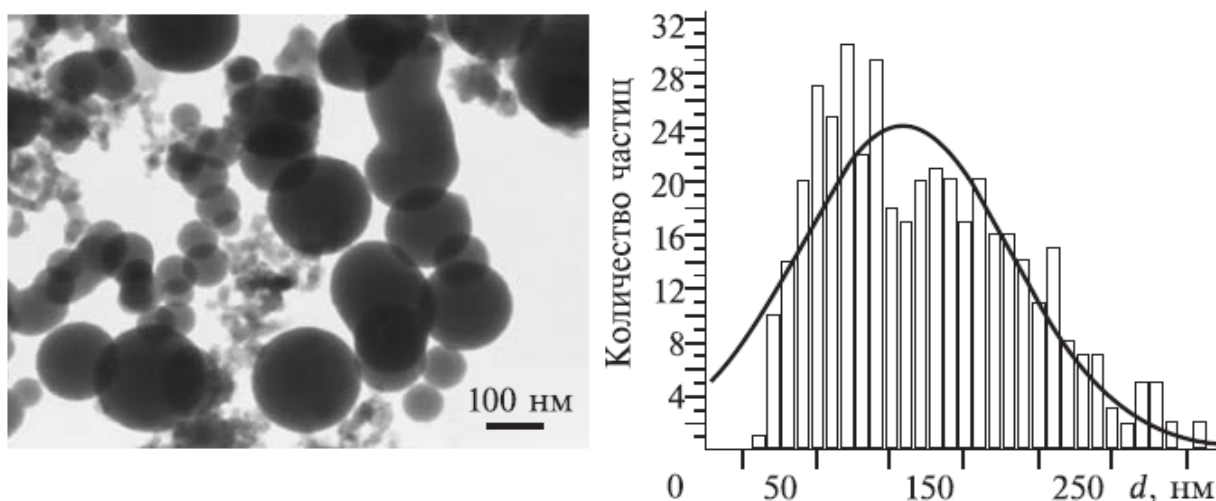


Рис. 92. ПЭМ-фотография порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по геометрическому размеру. Исходная смесь 11.5 ммоль O_2 + 23 ммоль H_2 + 25 ммоль $SiCl_4$.

Уменьшение содержания тетрахлорида кремния в исходной смеси приводит к уменьшению геометрического размера синтезируемых частиц. На рис. 93 представлена ПЭМ-фотография и гистограмма распределения частиц по их геометрическому размеру при составе исходной смеси: 11.5 ммоль O_2 + 23 ммоль H_2 + 13 ммоль $SiCl_4$.

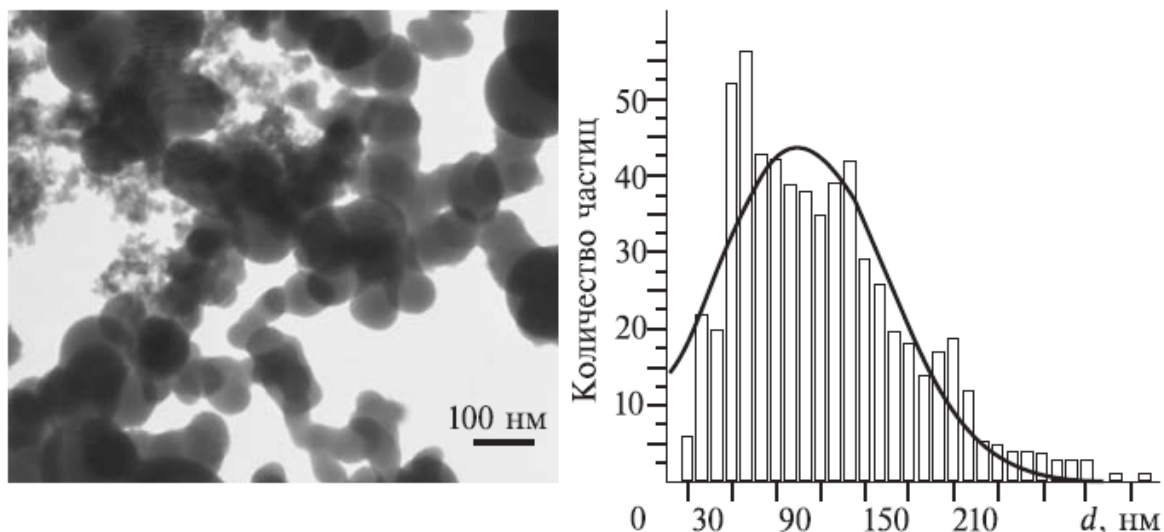


Рис. 93. Фотография порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по геометрическому размеру.

Из гистограммы видно, что средний размер синтезируемого порошка уменьшился до 90 нм.

б) влияние буферного газа. Синтез нанодисперсных частиц проходит в наших условиях путем конденсации молекул диоксида кремния. Поэтому наличие инертного буферного газа, который препятствует процессу конденсации, должно снижать размер синтезируемых частиц. В качестве буферного газа использовался азот. Использование азота в процессе синтеза наночастиц проводилось также с целью определения возможности использования воздуха вместо чистого кислорода в процессе синтеза нанооксидов. На рис. 94 представлены ПЭМ-фотография и гистограмма распределения частиц по размеру при составе смеси (в ммоль): 11.5 O_2 +23 H_2 +47 N_2 +25 $SiCl_4$.

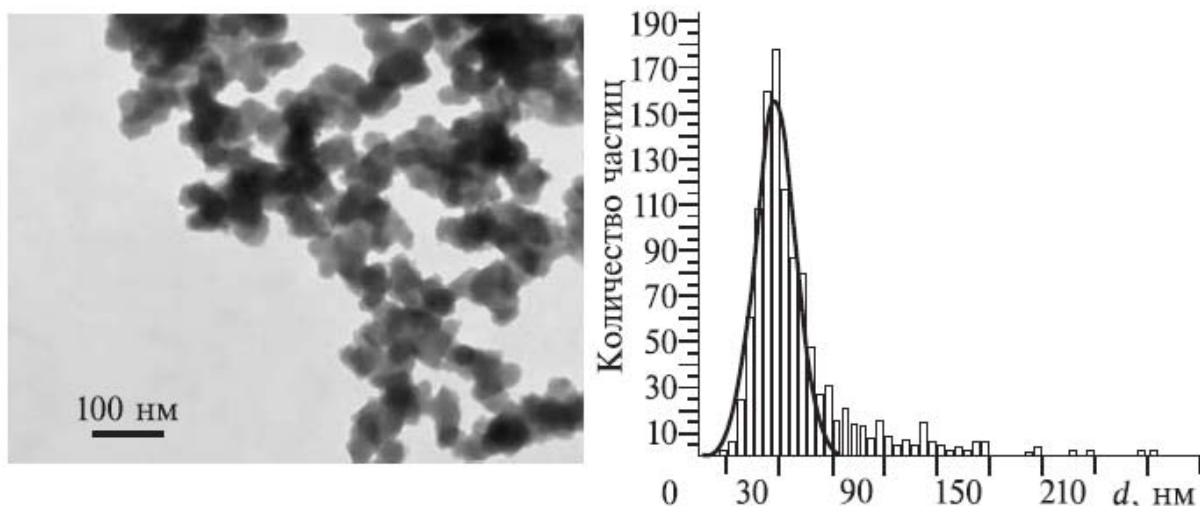


Рис. 94. Фотография порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по геометрическому размеру.

Следует отметить снижение геометрического размера нанопорошка, в исходную смесь которого был добавлен азот, до 43 нм с 134 нм (см. рис. 92).

Уменьшение содержания тетрахлорида кремния с 25 ммоль до 13 ммоль в исходной смеси, содержащей 11.5 ммоль O_2 + 23 ммоль H_2 + 47 ммоль N_2 , привело к дальнейшему уменьшению размера частиц. Средний размер частиц при этом составил 27 нм.

В следующей серии экспериментов, выполненных в реакторе другой конструкции, были получены аналогичные результаты по влиянию начальной концентрации тетрахлорида кремния на размер синтезируемых частиц диоксида кремния. На рис. 95 приведена ПЭМ-фотография порошка и гистограмма распределения частиц по размерам.

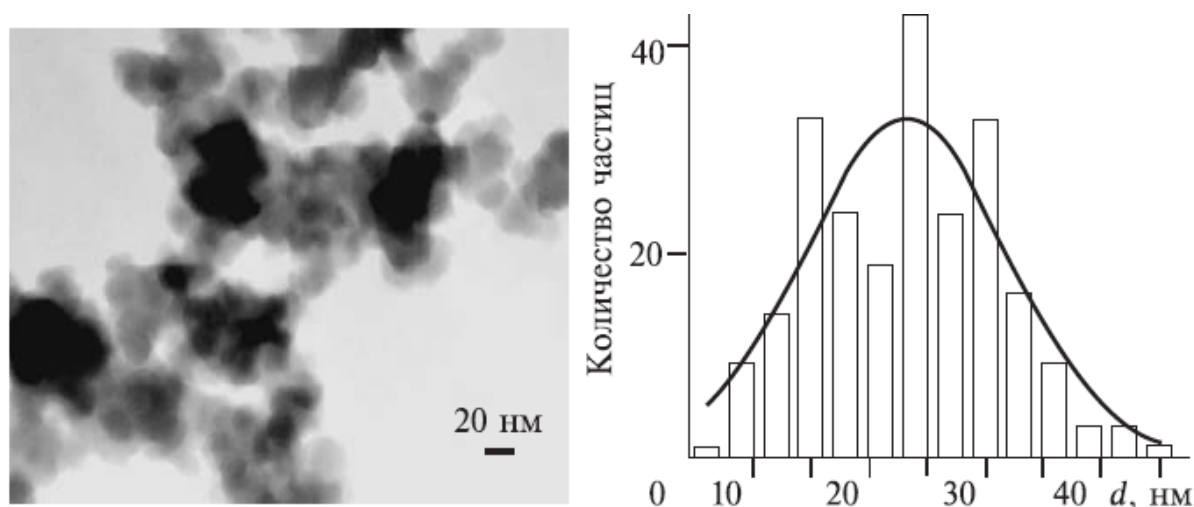


Рис. 95. ПЭМ-фотография порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по размерам (ср. размер 25.5 нм). Исходная смесь 50 ммоль O_2 +75 ммоль H_2 +19 ммоль $SiCl_4$.

Удельная площадь поверхности, измеренная по методу БЭТ, составила $42 \text{ м}^2/\text{г}$.

Увеличение содержания тетрахлорида кремния и уменьшение парциального давления кислорода и водорода приводит к росту среднего размера частиц SiO_2 . На рис. 96 приведены фотография порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по размерам при синтезе из смеси 33 ммоль O_2 +67 ммоль H_2 +25 ммоль $SiCl_4$.

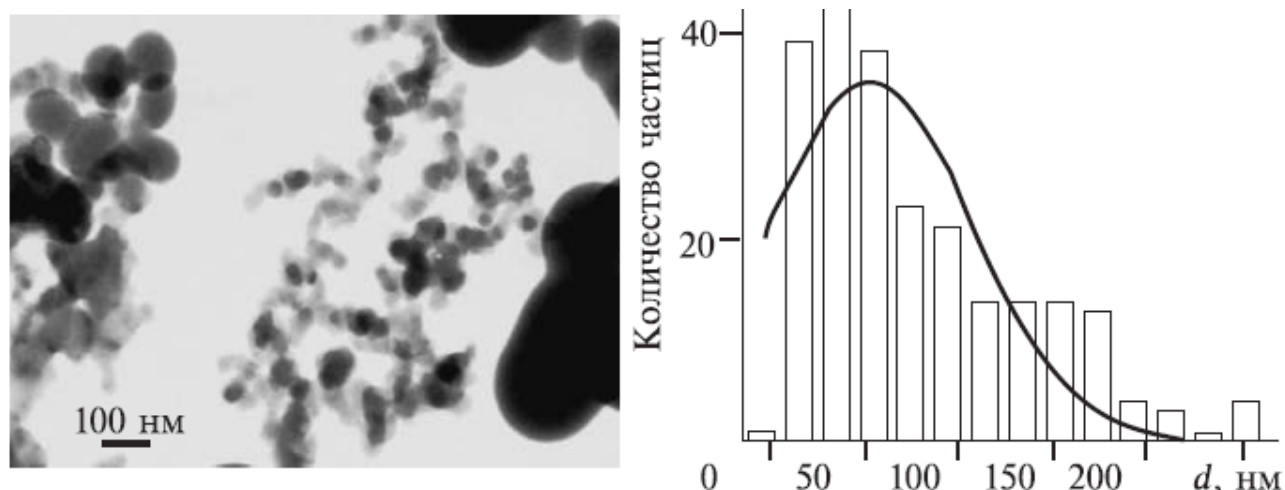


Рис. 96. Фотография и гистограмма распределения размеров порошка SiO_2 .

Удельная площадь поверхности, измеренная по методу БЭТ, составила $27 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер 78 нм .

в) влияние последующих воздействий электронного пучка.

Были выполнены 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. 97 приведена фотография порошка, полученная на просвечивающем электронном микроскопе, и гистограмма распределения частиц по размерам после однократного воздействия пучка.

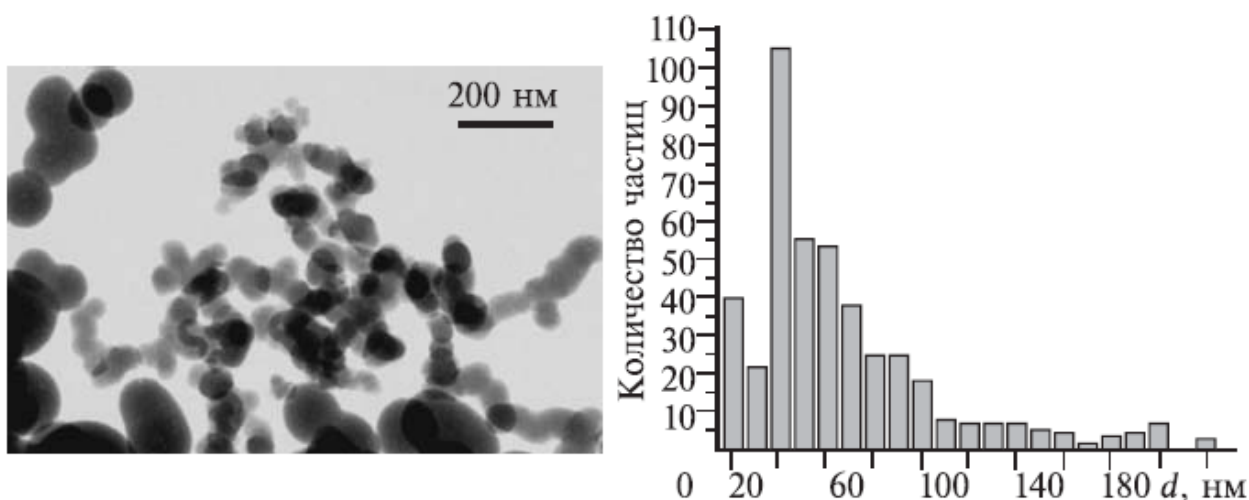


Рис. 97. Фотография и гистограмма распределения частиц порошка SiO_2 по размеру после однократного воздействия электронного пучка.

Частицы имеют геометрический размер в диапазоне $5 - 200 \text{ нм}$. Большинство частиц имеют размер 30 нм , но также наблюдаются еще пики при 80 нм , $120 - 140 \text{ нм}$ и 180 нм .

После трех последовательных воздействий электронного пучка характерных изменений в распределении по размерам не наблюдается. Получено, что большинство частиц имеют геометрический размер около 30 нм и видны 2 пика при 80 нм и 140 нм .

На рис. 98 приведена фотография порошка и гистограмма распределения частиц по размеру после пяти последовательных воздействий пучка при тех же соотношениях компонент в исходной газовой смеси. Из представленной гистограммы видно, что после пяти последовательных воздействий импульсного электронного пучка большинство образованных частиц имеют размер 80 нм , но также наблюдаются пики при 30 нм и 130 нм .

На рис. 99 приведена фотография порошка и гистограмма распределения частиц по размерам после десяти последовательных воздействий пучка.

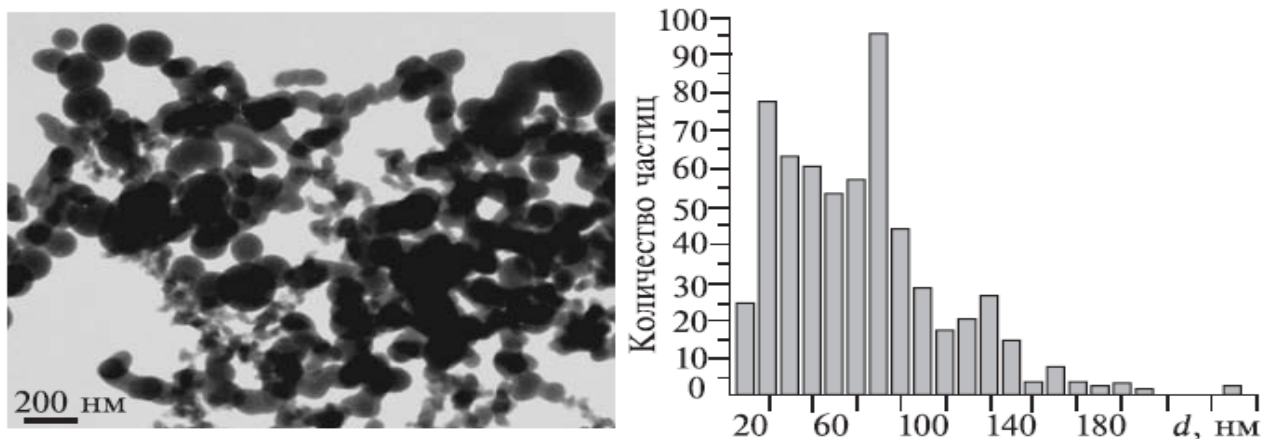


Рис. 98. Фотография порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по размерам после 5-ти последовательных воздействий импульсного электронного пучка.

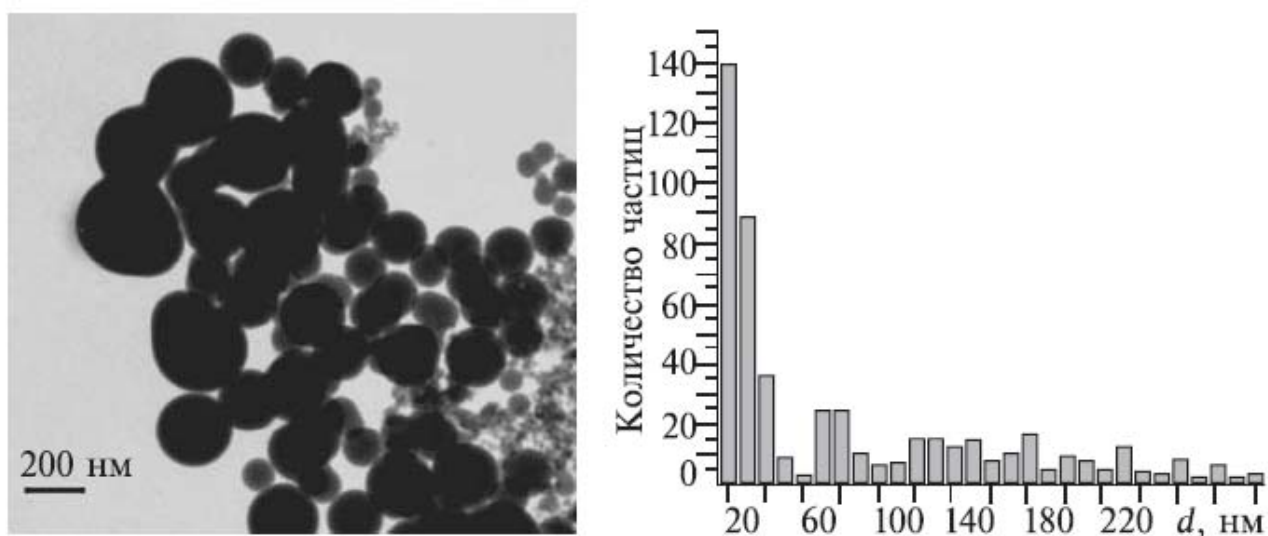


Рис. 99. Фотография порошка диоксида кремния и гистограмма распределения частиц по размерам после 10-ти последовательных воздействий импульсного электронного пучка.

Из гистограммы видно, что размер частиц увеличился и средний размер частиц теперь около 140 нм, но также наблюдаются значительное количество частиц с размером менее 30 нм. Это возможно частицы, которые не попали под воздействие 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, что увеличение размера частиц происходит через расплав. Но расчеты показывают [186, 187], 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 имп/с), за время между импульсами температура в

реакторе снижалась до исходной температуры. По всей видимости, процесс объединения идет за счет поверхностной энергии первичных наноразмерных частиц.

5.3.5. ИК-спектрометрия нанодисперсного диоксида кремния.

Одним из распространенных методов анализа химического состава и строения твердых веществ является измерение оптического спектра поглощения в инфракрасной области [188]. Использование этого метода для исследования нанодисперсных частиц позволяет выполнить объемный анализ вещества, так как глубина проникновения ИК-излучения превышает геометрический размер частиц. На рис. 100 приведен характерный спектр отражения инфракрасного излучения синтезированным диоксидом кремния. Полоса поглощения в диапазоне $3000-3500\text{ см}^{-1}$ соответствует поглощению при возбуждении связи О-Н ($\nu_1(\text{OH})$ 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 Н-О-Н ($\nu_2(\text{H}_2\text{O})$) [189].

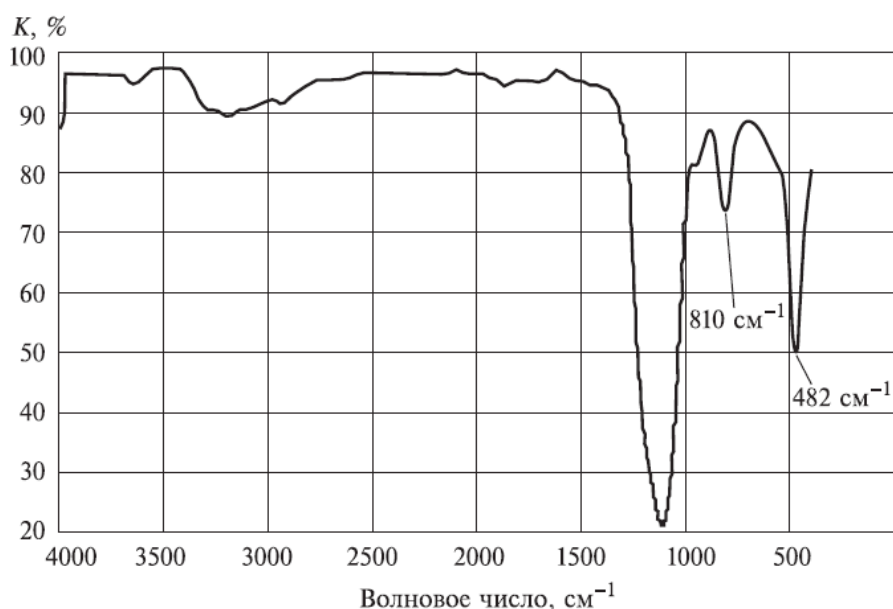


Рис. 100. ИК-спектр поглощения синтезированного нанодисперсного диоксида кремния.

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) [190].

Заключение.

Разработанный цепной плазмохимический процесс синтеза нано-размерного диоксида кремния позволяет существенно снизить затраты энергии по сравнению с другими методами. Удельный расход электроэнергии на осуществление только высокотемпературной (1200 °C) конверсии тетрахлорида кремния в трихлорсилан достигает $60\text{ кВт}\cdot\text{час}/\text{кг}$ ($1\cdot 10^4\text{ кДж}/\text{моль}$) и более [159]. При испарении мишени излучением CO_2 -лазера с последующей конденсацией паров в потоке рабочего газа [179] затраты энергии излучения составили $25\text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ при производительности $130\text{ г}/\text{ч}$. Кроме того, организация цепного плазмохимического процесса

при синтезе нано-дисперсного диоксида кремния позволяет обеспечить высокую производительность при достаточно высокой однородности порошка по размерам и составу.

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 тетрахлорида титана. Процесс синтеза инициировался импульсным электронным пучком и имел цепной характер. Измерены геометрические размеры частиц, проведен рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, выполнена ИК-спектметрия синтезированных оксидов. Показано, что неравновесный характер процесса синтеза при воздействии импульсного электронного пучка позволяет снизить температурный порог получения кристаллической структуры частиц [191].

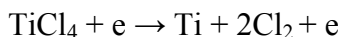
Синтез порошка выполнен с использованием специализированного импульсного электронного ускорителя ТЭУ-500. Реактор – цилиндр из кварцевого стекла с внутренним диаметром 14 см и объемом 6 л. Наноразмерный диоксид титана синтезировали при инъекции импульсного электронного пучка в газофазную смесь тетрахлорида титана, кислорода и водорода. Для исследований использовали химически чистый тетрахлорид титана, технический кислород и водород. Реактор прогревали до температуры 90 °С и перед напуском смеси газов откачивали до давления ~1 Па. Полная конверсия тетрахлорида титана происходила за один импульс электронного пучка. Энергозатраты электронного пучка на конверсию тетрахлорида титана составили 2 кДж/моль. Внешний вид синтезированного диоксида титана показан на рис. 101.



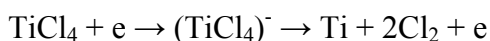
Рис. 101. Внешний вид синтезированного диоксида титана.

5.4.1. Основные химические реакции и баланс энергии процесса синтеза TiO₂.

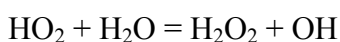
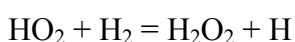
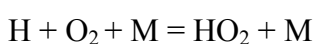
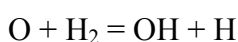
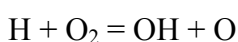
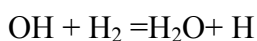
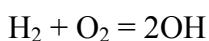
При воздействии импульсного электронного пучка на смесь тетрахлорида титана, кислорода и водорода происходит разложение TiCl₄ электронным ударом в реакции:



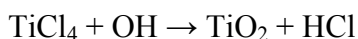
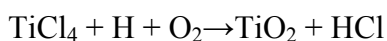
Тетрахлорид титана как галогенид обладает большим сродством к электрону, поэтому его разложение возможно также и при диссоциативном прилипании низкоэнергетичных электронов в реакции:



Кроме того, происходит инициирование реакции окисления водорода, основные из которых [110]:



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



При оценке баланса энергии в процессе синтеза диоксида титана из смеси тетрахлорида титана, кислорода и водорода в качестве источников энергии необходимо учитывать не только кинетическую энергию электронов пучка, но и энергию, которая выделяется в экзотермической реакции окисления водорода. При разложении 10 ммоль тетрахлорида титана в исходную смесь добавляли 50 ммоль водорода в стехиометрической смеси с кислородом. Значения энергии, необходимой для разложения тетрахлорида титана, и величина энергии, поступающей из разных источников, приведены в таблице 19.

Таблица 19. Баланс энергии процесса синтеза диоксида титана.

Энергия электронного пучка	100 Дж
Энергия диссоциации 10 ммоль тетрахлорида титана (8.04 эВ/молек.)	10.2 кДж
Энтальпия реакции окисления водорода $\text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 241.8 \text{ кДж/моль}$	11.6 кДж

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. 102 показана зависимость температуры от времени.

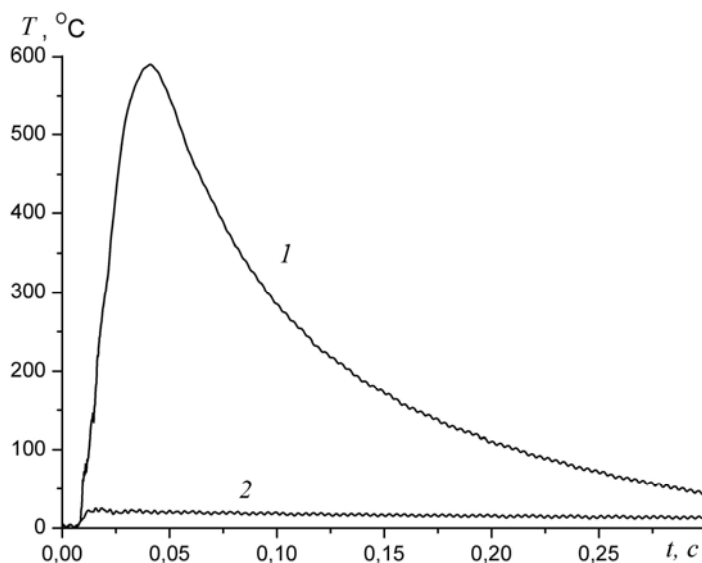


Рис. 102. Изменение температуры в плазмохимическом реакторе в течение процесса синтеза нанодисперсных оксидов (кривая 1). Кривая 2 – изменение температуры только за счет нагрева смеси газов электронным пучком (без воспламенения).

Расчет выполнен по экспериментальной зависимости изменения давления с использованием уравнения состояния для идеальных газов. Проведенные измерения показали, что температура газофазной смеси в процессе синтеза не превышает 900К, а продолжительность процесса менее 0.1 с. Процесс деструкции $TiCl_4$ в смеси с водородом и кислородом при инъекции импульсного электронного пучка носит взрывной характер. Наряду с наличием нижнего предела воспламенения смеси (по давлению) и низкими энергозатратами, это указывает на цепной разветвленный характер процесса синтеза TiO_2 при конверсии $TiCl_4$ в смеси с кислородом и водородом.

5.4.3. Геометрический размер наночастиц TiO_2

На рис. 103 представлена микрофотография порошка и распределение частиц по размеру на основании выборки более 1000 измерений. Размер частиц составлял от 90 до 200 нм и зависел от режима синтеза. Уменьшение концентрации $TiCl_4$ в исходной смеси и добавление буферного газа приводило к снижению среднечислового размера частиц до 30-40 нм, что указывает на объемный характер процесса синтеза. Важно также отметить, что частицы не имели внутренних полостей.

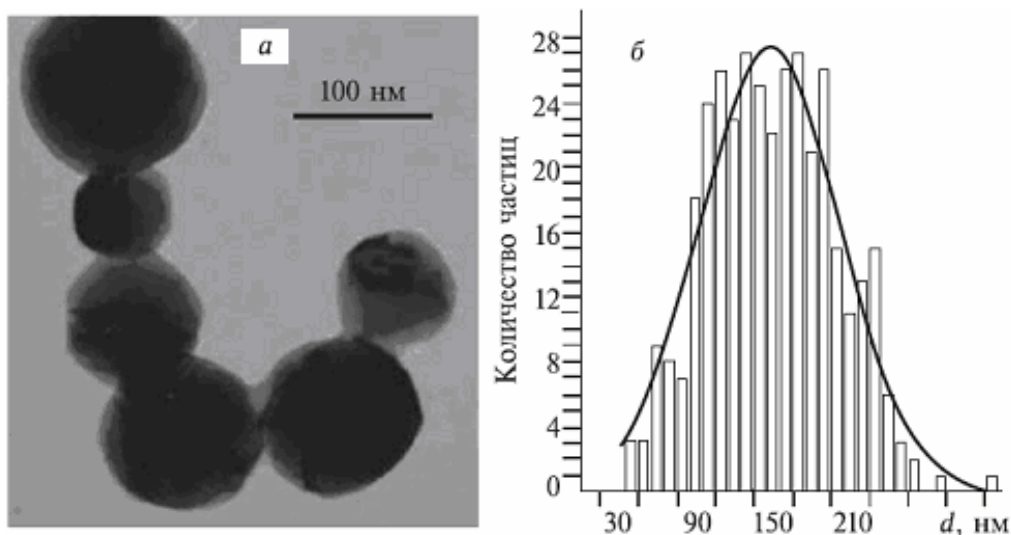


Рис. 103. Фотография, полученная на ПЭМ (а), и гистограмма (б) распределения по размеру частиц нанодисперсного диоксида титана. Исходная смесь в ммоль: $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{TiCl}_4$ (50:25:10), среднечисловой размер частиц 148 нм

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.д.). На рис. 104 приведены рентгенограммы нанодисперсного порошка TiO_2 , а в таблице 20 – данные по соотношению фаз рутил и анатаз для разных образцов TiO_2 .

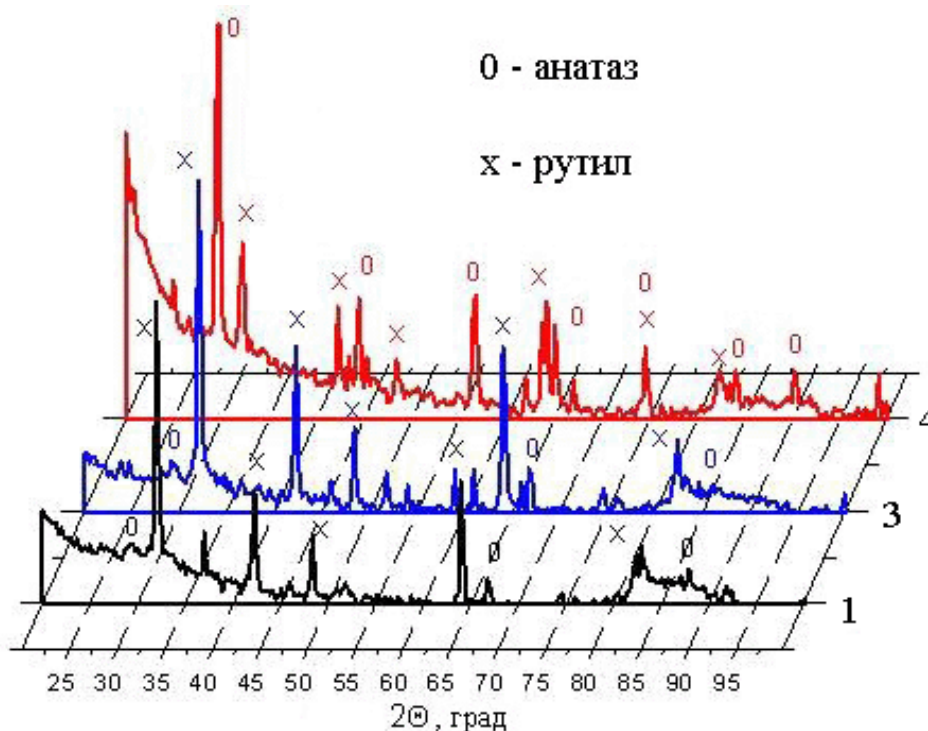


Рис. 104. Рентгенограмма нанодисперсного порошка диоксида титана (1, 3 и 4 соответствуют таблице 20).

Таблица 20. Результаты рентгенофазового анализа нанодисперсного диоксида титана

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

В таблице 20 приведены также значения совпадения рентгенограммы порошка диоксида титана с табличными данными (21-1272 для анатаза и 21-1276 для рутила). Исходная газофазная смесь имела состав: $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{TiCl}_4$ (50:25: n) (в ммоль). Высокая степень совпадения пиков рентгенограммы с данными эталонных спектров кристаллического диоксида титана и спектрами, приведенными в [192, 193], указывает на низкое содержание аморфной фазы и дефектов кристаллической структуры в синтезированных образцах TiO_2 . Несмотря на то, что температура газофазной смеси в процессе синтеза не достигла 1100К, 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 [190, 192]: $D = 0.94 \lambda / B \cos \theta$, где λ -длина волны рентгеновского излучения, θ - брэгговский угол, B — уширение пика. Уширение пика вычисляли по формуле Уоррена [190]:

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

где B_s — полуширина пика измеряемого образца; B_0 — полуширина пика контрольного образца с размером частиц не менее 100 нм. На рис. 105 приведены пики дифракционного спектра для синтезированного диоксида титана (основной пик структуры типа рутил).

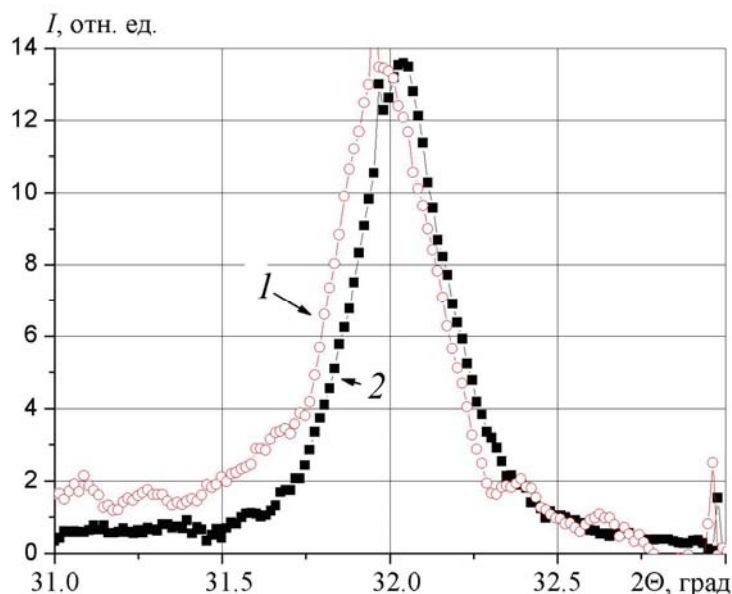


Рис. 105. Пики дифракционного спектра синтезированного диоксида титана для образцов со средним геометрическим размером 40 нм (1) и 146 нм (2).

Полуширина пика для образца со средним геометрическим размером 40 нм равна 0.18 градуса, а для образца со средним размером 146 нм – 0.145 градуса. Возьмем в качестве контрольного образца образец с $d_{\text{ср}} = 146$ 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. Величина области когерентного рассеяния меньше среднего геометрического размера частиц синтезированного диоксида титана. Это может быть связано с тем, что частицы состоят из отдельных кристаллических блоков со средним размером около 10 нм.

Для определения химического состава синтезированного порошка был выполнен рентгенолюминесцентный анализ на энергодисперсионном рентгено-флуоресцентном спектрометре «Oxford ED2000». Химический состав нанопорошка диоксида титана, мас. %: Ti-99.09±0.08, Si-0.24±0.04, Cr-0.10±0.01, Fe-0.48±0.04, Cu-0.03±0.01, Zn-0.03±0.01. Данная установка позволяет регистрировать элементы с порядковым номером в Периодической таблице более 10, поэтому содержание кислорода не определялось. С учетом содержания кислорода в порошке диоксида титана расчетная концентрация примесей менее 0.6%.

5.4.5. Морфология частиц нанодисперсного диоксида титана.

Выполненные исследования показали, что форма и структура наноразмерных частиц синтезированного диоксида титана также зависела от условий синтеза [194]. При низкой концентрации тетрахлорида титана в исходной реакционной смеси частицы TiO_2 имели шестигранное ядро с характерной столбчатой оболочкой (см. рис. 106а).

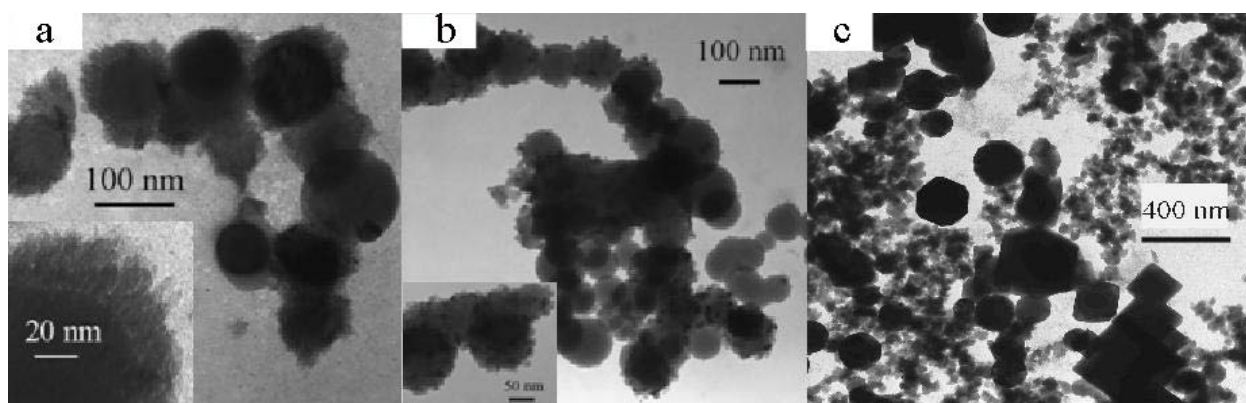


Рис. 106. Фотография частиц синтезированного диоксида титана при разной концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси, ммоль: а) 5, б) 10, с) 15. Размер фотографий 250·250 нм (а), 1000·1000 нм (б) и 2000·2000 нм (с).

При увеличении концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси наиболее характерная форма частиц TiO_2 – круглая, их поверхность покрыта более мелкими круглыми частицами (см. рис. 106б). Дальнейшее увеличение содержания TiCl_4 ведет к образованию частиц с шестигранной и кубической огранкой и чистой поверхностью (см. рис. 106с).

5.4.6. ИК-спектметрия нанодисперсного TiO_2

Синтезированные нанодисперсные частицы были исследованы на ИК-спектротроне Nicolet 5700 в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} . На рис. 107 приведен спектр нанодисперсного диоксида титана (кривая 1) в области возбуждения связей Ti-O-Ti .

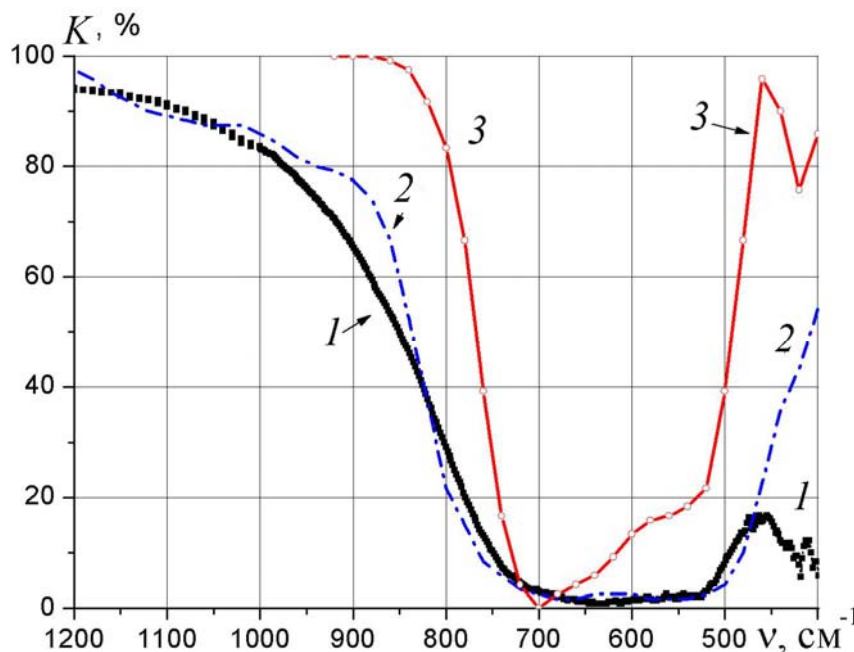


Рис. 107. ИК-спектр отражения синтезированного нанодисперсного диоксида титана (1) и эталонные спектры отражения TiO_2 с кристаллической структурой анатаз (2) и рутил (3).

Для сравнения на рисунке приведены также эталонные спектры поглощения [193]. Для нанодисперсного диоксида титана наблюдается наложение пиков, соответствующих колебаниям связи Ti-O-Ti в группе TiO_4 (650 cm^{-1}) и TiO_6 (500 cm^{-1}). Выполненный

рентгенофазовый анализ синтезированного диоксида титана (см. раздел 5.4.4) показал, что в наших условиях синтезируются частицы с кристаллической структурой рутил и анатаз. Из рис. 107 видно, что спектр поглощения TiO_2 хорошо описывается комбинацией ИК-спектров поглощения эталонных образцов кристаллического диоксида титана.

Для анализа отличий свойств нанодисперсного диоксида титана, синтезированного из TiCl_4 при воздействии электронного пучка, был синтезирован 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. 108 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.

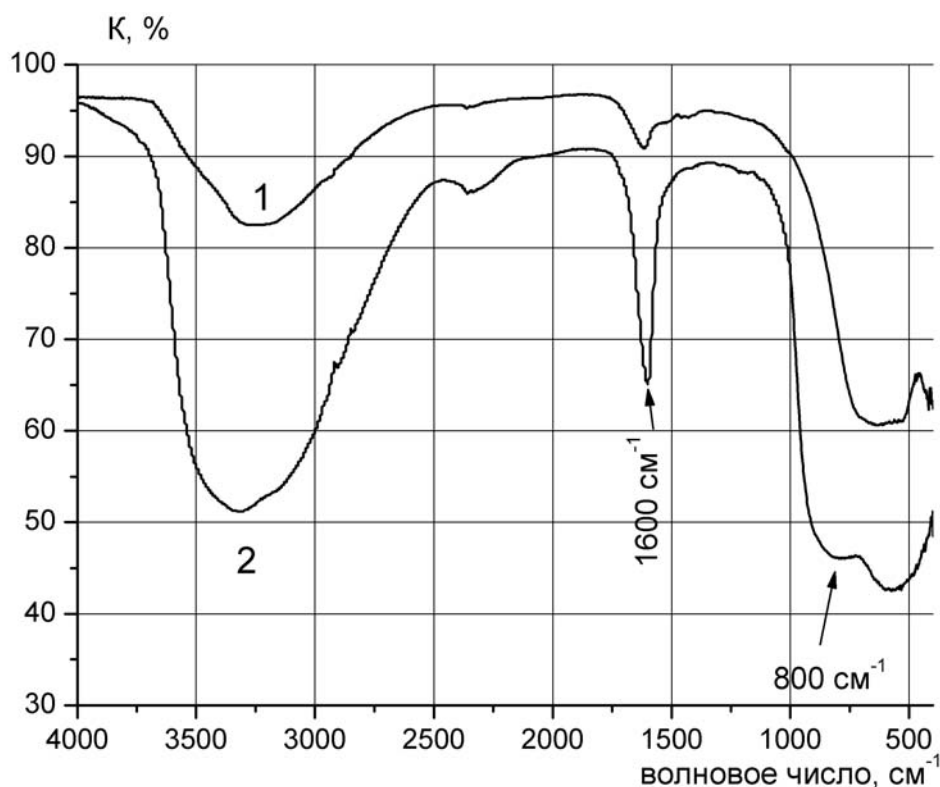


Рис. 108. ИК-спектр поглощения нанодисперсного диоксида титана, синтезированного при воздействии электронного пучка (1) и синтезированного в реакции гидролиза (2).

Заключение.

В неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, из газофазной смеси кислорода, водорода и TiCl_4 получен кристаллический нанодисперсный TiO_2 . 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 TiO_2 . Отличительной особенностью разработанного метода является значительное снижение

температуры синтеза частиц с кристаллической структурой (рутил и анатаз), что обусловлено неравновесным характером протекающих процессов.

5.5. Плазмохимический синтез композиционных нанодисперсных оксидов.

Наряду с нанодисперсными диоксидом титана и диоксидом кремния большой интерес представляет композиционный материал, содержащий диоксид титана и диоксид кремния. Многие полезные качества TiO_2 , такие как каталитическая активность, высокая отражательная способность и др. могут усиливаться при изменении структуры диоксида титана в присутствии аморфного диоксида кремния. Кроме того, использование дешевого носителя для диоксида титана позволяет 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 диоксида кремния.

5.5.1. 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 800К для удаления гидроксильных групп и остатков материала прекурсора.

В работе [189] аморфный $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x=0.08, 0.18$ и 0.41) был исследован с помощью рентгенофазового анализа, дифракции нейтронов, инфракрасной спектроскопии термогравитометрии и других методов анализа. В качестве исходных прекурсоров использовался тетраэтилортосиликат (tetraethyl orthosilicate TEOS) и тетрабутоксититан (titanium tetraisopropoxide) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$. Получено, что при малой концентрации ($x=0.08$) титан встраивается в решетку диоксида кремния с образованием связи Ti-O-Si. Такая концентрация титана не превышает предел его растворимости в диоксиде кремния. При большой концентрации ($x=0.41$) фазы диоксида титана и диоксида кремния разделяются уже в исходном геле, общая структура материала формируется аморфной. При прогреве композиционного материала $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x=0.41$) до температуры выше 800К 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 1100К 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 800К все атомы титана образовывали структуру Ti-O-Si. При дальнейшем прогреве (1050К и выше)

наблюдалось разрушение этой структуры с образованием отдельных фаз диоксида кремния и диоксида титана (анатаз).

В работе [195] представлены результаты исследования композиционного материала $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($x = 0.1, 0.3$ и 0.5), полученного золь-гель синтезом из тетраэтилортосиликата (tetraethyl orthosilicate TEOS) и тетрабутоксититана (titanium tetraisopropoxide) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$. Исходный гель представлял композит из TiO_2 и SiO_2 с заметным количеством структур Si-O-Ti. С ростом температуры отмечено увеличение количества связей Si-O-Ti, которые при более высоких температурах разрушались. Структура композиционного материала после термической обработки представляла собой матрицу из чистого диоксида кремния с частицами кристаллического диоксида титана со структурой анатаз или рутил в зависимости от температуры обработки.

Одновременно в работе [195] были выполнены исследования изменения структуры диоксида титана, синтезированного этим же методом из тетрабутоксититана. Исходно аморфный гель TiO_2 при нагревании до температуры 700К приобретал кристаллическую структуру с решеткой типа анатаз. При нагревании выше 1100К происходила перестройка кристаллической решетки в рутильную форму. Композиционный материал из аморфной структуры преобразовывался в кристаллическую (анатаз) при температуре выше 900К и сохранял анатазную решетку при нагревании до температуры 1300К.

Исследованию формирования нано-дисперсного композиционного материала из смеси геля диоксида титана (анатаз) и геля диоксида кремния при разном соотношении компонент посвящена работа [196]. Смесь гелей высушивалась на воздухе при температуре 400К и затем отжигалась при 1100К в течение 1 часа. Структура чистого TiO_2 при высокотемпературном отжиге частично перестраивалась в решетку типа рутил. Добавление диоксида кремния подавляло перестройку кристаллической решетки диоксида титана при пиролизе. Авторы отмечают, что отжиг в течение 1 часа при температуре 1100К не формирует твердый раствор Ti-O-Si и исходные оксиды существуют в композиционном материале в виде отдельных фаз. На рис. 109 показаны дифрактограммы синтезированных композиционных порошков.

В работе [197] выполнены исследования физических характеристик аэрогеля диоксида кремния с добавлением 5% диоксида титана. Композиционный материал синтезировался из геля нанодисперсного SiO_2 в этаноле с добавлением нанодисперсного TiO_2 (анатаз). Эмульсия высушивалась на воздухе и подвергалась температурной обработке. В исходном композиционном материале и после отжига до температуры 1300К с помощью ИК-спектроскопии не обнаружено формирования связи Ti-O-Si, исходные оксиды не образовывали твердого раствора.

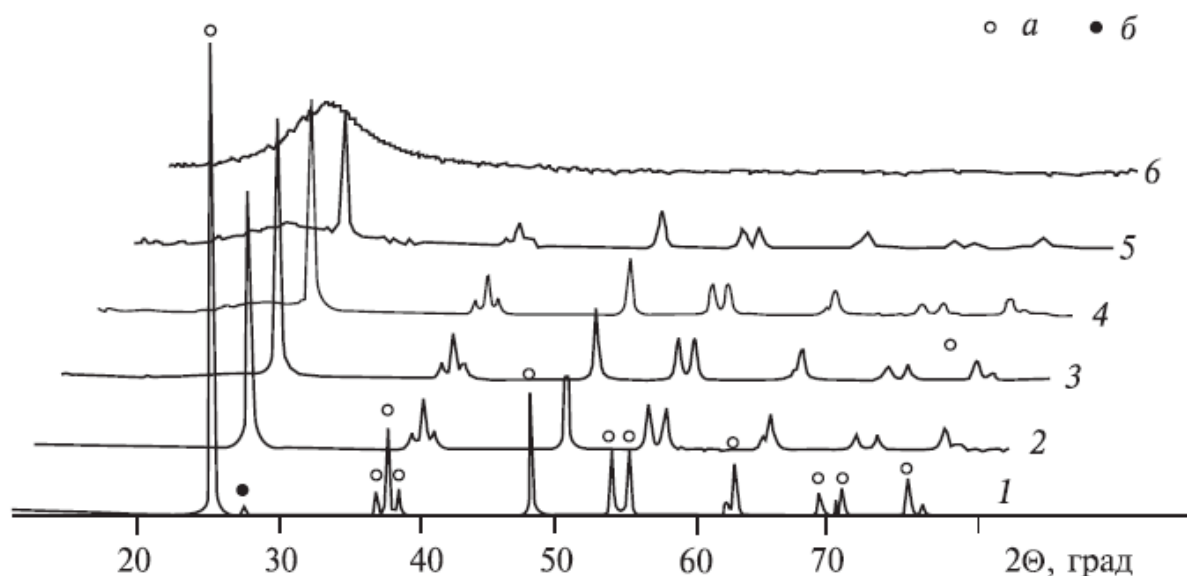


Рис. 109. Дифракционный спектр композиционного порошка после отжига при температуре 1100К в течение 1 часа при разном содержании SiO_2 : 1 – 0, 2 - 10, 3 - 30, 4 - 50, 5 - 75, 6 - 100 mol%; а – анатаз, б – рутил.

С помощью ПЭМ обнаружено, что частицы TiO_2 вкраплены в структуру 5-нм частиц диоксида кремния. Так же, как и в предыдущих работах, показано, что присутствие диоксида кремния препятствует перестройке исходной структуры диоксида титана из анатазной в рутильную даже при температуре 1300К.

Результаты исследования композиционного материала $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, полученного при термическом разложении металлоорганического прекурсора, содержащего в одной молекуле атомы кремния и титана, описаны в [198]. Для исследований использовалось 3 соединения, отличающихся разным количеством атомов титана в молекуле титаносилоксанов $[\text{Si}(\text{OBut})_2\text{OTi}(\text{acac})_2\text{O}]_2$, $[(\text{ButO})_3\text{SiO}]_2\text{Ti}(\text{OPri})_2$ и $[(\text{ButO})_3\text{SiO}]_3\text{Ti}(\text{OPri})$. Композиционный материал формировался в виде наноструктурированной пленки с размером зерна от 4 до 200 нм (в зависимости от температуры пиролиза). Исследования адсорбционных ИК-спектров показали, что с ростом температуры интенсивность пика, соответствующего связи Si-O-Ti снижается. В то же время с ростом температуры увеличивается интенсивность адсорбционных пиков, соответствующих Si-O-Si и Ti-O-Ti связям. Это отражает формирование отдельных фаз диоксида титана и диоксида кремния при высокотемпературном пиролизе. Авторы отмечают, что адсорбционный пик, соответствующий связи Si-O-H, появляется при разложении прекурсора при температуре 500К и значительно ослабляется при высокотемпературном пиролизе. При высокой температуре разложения исходного металлоорганического соединения диоксид титана образовывал кристаллическую решетку типа анатаз. Важно отметить, что минимальная температура, необходимая для кристаллизации диоксида титана в исследуемом композиционном материале, составляла 900 - 1100К 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 1400К. Данные о кристаллической структуре синтезированного материала и среднем размере частиц для разных прекурсоров приведены в таблице 21.

Таблица 21.

Температура, К	CTS		TS2		TS3	
	Кристаллическая форма	Размер, нм	Кристаллическая форма	Размер, нм	Кристаллическая форма	Размер, нм
873	—	—	—	—	—	—
973	Анатаз	3	—	—	—	—
1073	Анатаз	3.9	Анатаз	4	—	—
1173	Анатаз	7.2	Анатаз	5.4	Анатаз	3.9
1273	Анатаз +Рутил	12	Анатаз	7.8	Анатаз	6
1373	Анатаз +Рутил	21	Анатаз +Рутил	15.5	Анатаз	10.9

5.5.2. Синтез композиционных оксидов $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$ при воздействии импульсного электронного пучка.

С целью определения возможности одновременного синтеза нанодисперсных оксидов разных материалов были выполнены эксперименты по возбуждению импульсным электронным пучком газофазной смеси кислорода, водорода, тетрахлорида титана и тетрахлорсилана. Для получения композиционных оксидов использовали технический тетрахлорсилан. Условия синтеза были аналогичны условиям в экспериментах по получению наноразмерного диоксида кремния и диоксида титана. Реактор прогревали до температуры 350К и перед напуском смеси газов откачивали до давления ~ 1 Па. Полная конверсия тетрахлорида титана происходила за один импульс электронного пучка. После инъекции электронного пучка в смесь в ммоль: $H_2+O_2+SiCl_4+TiCl_4$ (50:25:17:10) в реакционной камере образовывался нанодисперсный порошок. На рис. 110 показан внешний вид синтезированного порошка.

На рис. 111 приведена фотография порошка, полученная на ПЭМ, и гистограмма распределения частиц по размеру. Следует отметить снижение среднечислового размера частиц композиционного порошка по сравнению с чистым наноразмерным диоксидом титана. Это может быть связано с изменением условий коагуляции образующихся частиц при введении нового материала.



Рис. 110. Внешний вид и фотография синтезированного композиционного оксида, полученная на сканирующем электронном микроскопе.

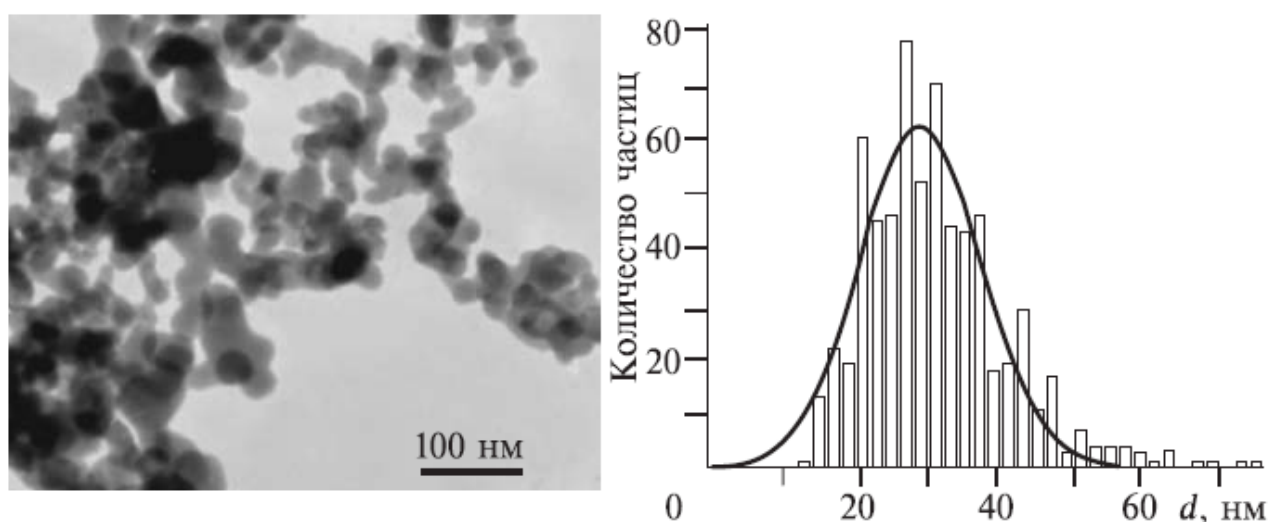


Рис. 111. Фотография и гистограмма распределения размеров порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Среднечисловой размер 29 нм.

5.5.3. Химический состав синтезированного композиционного оксида.

Химический состав синтезированного композиционного порошка был определен на рентгено-флуоресцентном спектрометре «Oxford ED2000» (см. рис. 112).

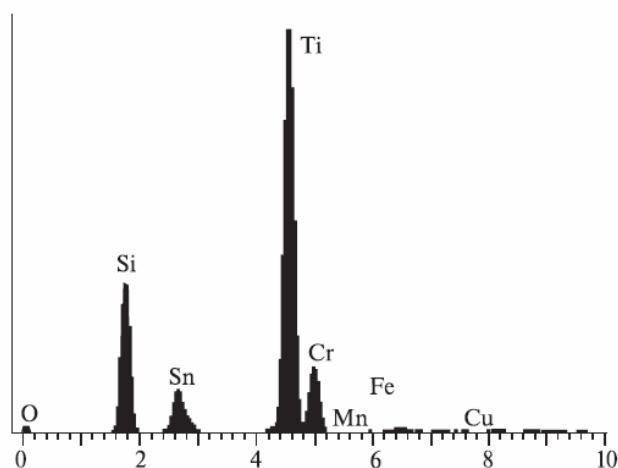


Рис. 112. Рентгено-флуоресцентный спектр композиционного оксида.

Химический состав синтезированного композиционного порошка: Si - 55.90, Ti - 43.58, Fe 0.225, Cr- 0.100, Mn 0.049 мас.%. С учетом содержания кислорода в синтезированном порошке концентрация примесей не превышает 0.4 %.

Разработанный метод плазмохимического синтеза обеспечивает сохранение химического состава для синтезированных наноразмерных частиц разного размера. На рис. 113 – рис. 115 приведены 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 пиков приведены в таблице 22.

Таблица 22. Относительное содержание кислорода, кремния и титана в композиционном порошке $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ по данным EDX-спектров

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

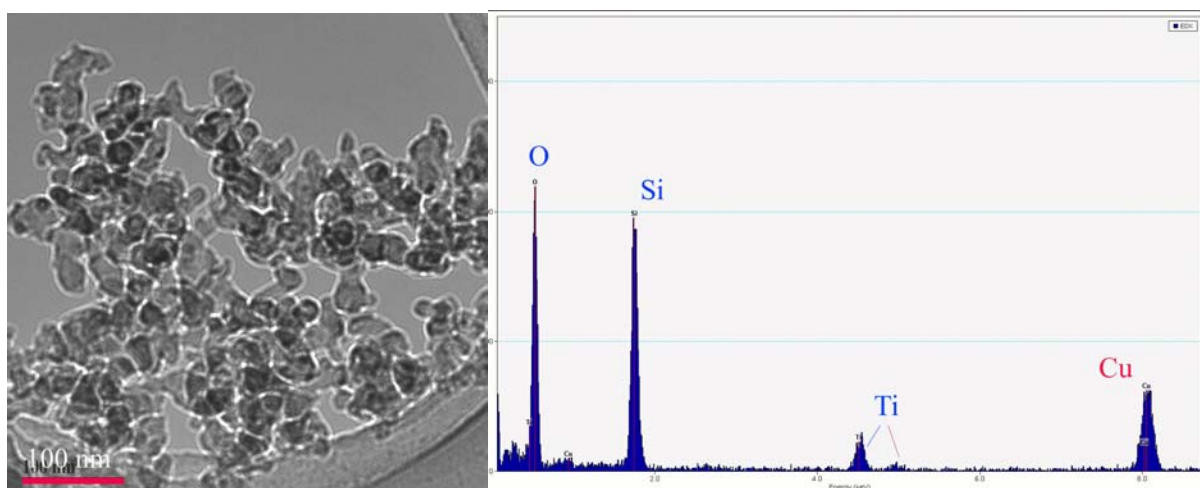


Рис. 113. Фотография порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ и EDX спектр. Малые частицы

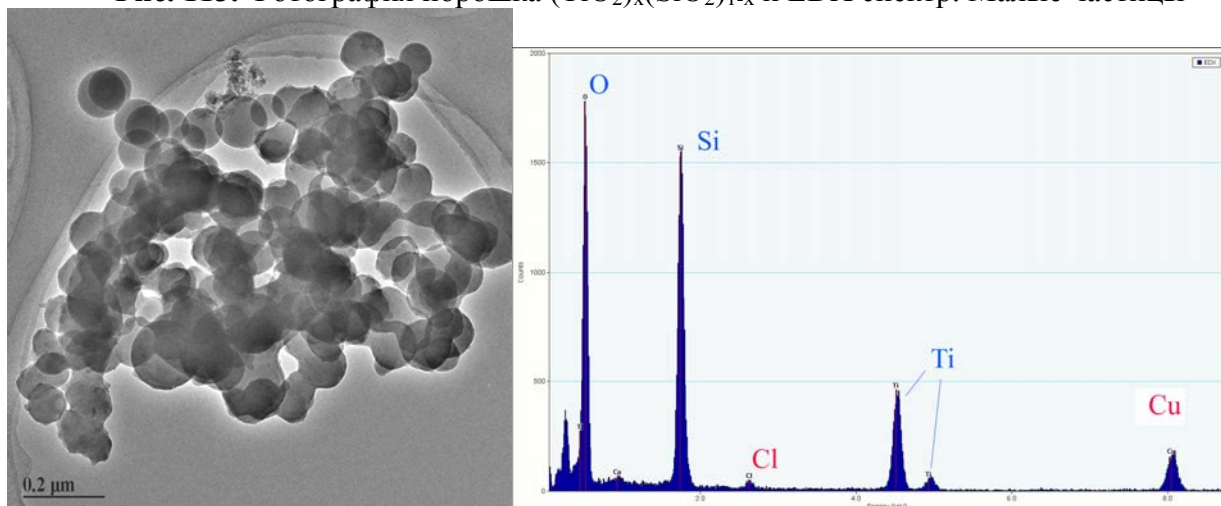


Рис. 114. Фотография порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ и EDX спектр. Большие частицы

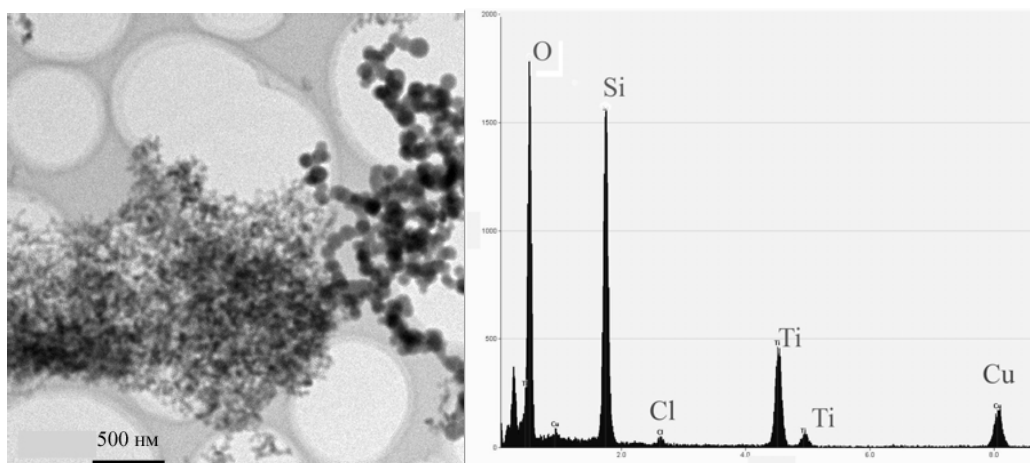


Рис. 115. Фотография, полученная на ПЭМ, и EDX-спектр порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. Большие и малые наночастицы вместе.

5.5.4. Рентгенофазовый анализ и ИК-спектрометрия $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

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. 116 показаны рентгенограммы двух образцов синтезированного композиционного оксида, а в таблице 23 – данные по соотношению фаз рутил и анатаз для разных образцов.

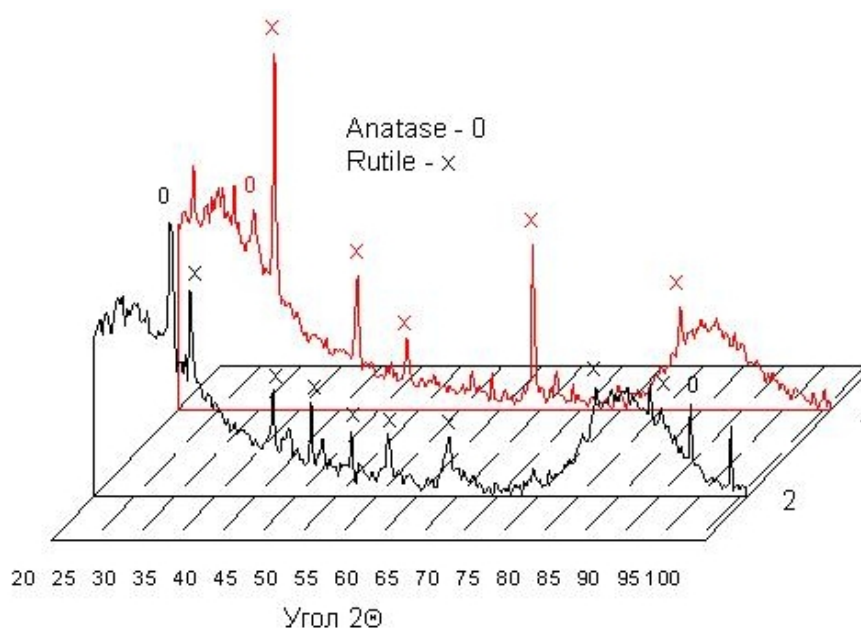


Рис. 116. Рентгенофазовый анализ: 1 – 1 мл TiCl_4 + 2 мл SiCl_4 , 2 – 2 мл TiCl_4 + 2 мл SiCl_4 .

Таблица 23.

Образец	Режим синтеза	Rutile	Anatase
№3 от 1 февраля	200 Top ($2\text{H}_2+\text{O}_2$)+2 мл SiCl_4 + 1 мл TiCl_4	85%	15%
№5 от 1 февраля	200 Top ($2\text{H}_2+\text{O}_2$)+2 мл SiCl_4 +2 мл TiCl_4	47%	53%

На рис. 117 для сравнения приведены рентгенограммы диоксида кремния, диоксида титана и композиционного диоксида $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

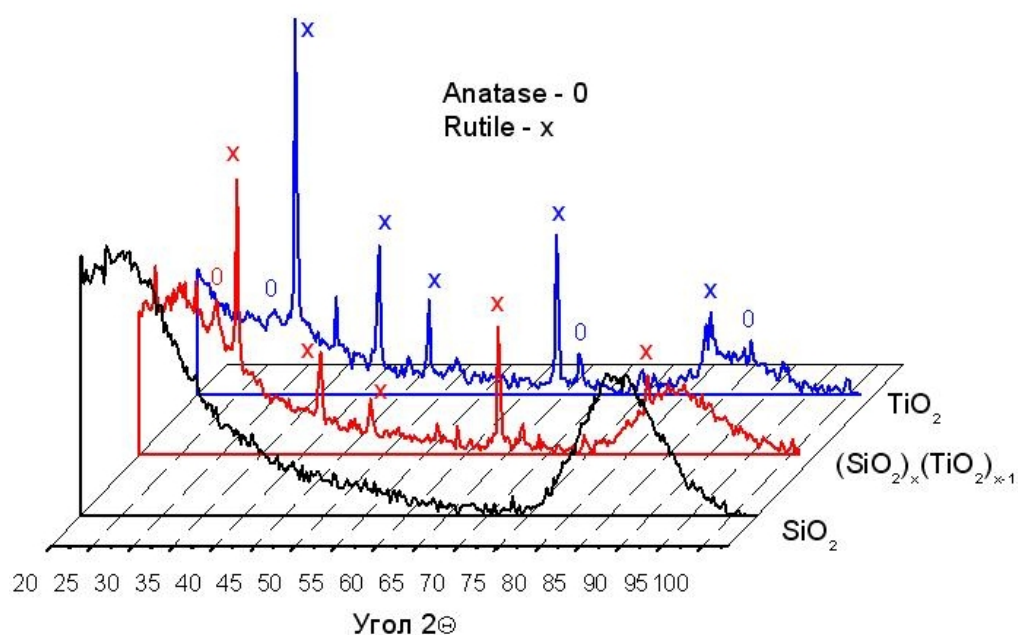


Рис. 117. Рентгенограммы образцов из TiO_2 , SiO_2 и $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$.

Все порошки получены при воздействии импульсного электронного пучка на смесь соответствующего галогенида со стехиометрической смесью кислорода и водорода. Для композиционного порошка характерно наличие максимумов в области малых углов ($2\theta = 20-45^\circ$) и в области от 75 до 90 градусов, которые обусловлены наличием аморфной фазы диоксида кремния.

Темнопольные фотографии композиционного порошка и микродифрактограммы.

Синтезированные композиционные нанодисперсные оксиды могут составлять смесь отдельных частиц чистого диоксида кремния и диоксида титана. Для определения структуры частиц и распределения компонент композиционных частиц был проведен анализ синтезированного порошка на электронном микроскопе высокого разрешения. Кроме ПЭМ-изображений анализировались темнопольные изображения частиц. В этом случае микроскоп настраивался на рефлекс микродифрактограммы исследуемой частицы. Области когерентного рассеяния частицы соответствовало более яркое изображение. Все исследованные частицы композиционного оксида давали рефлексы на микродифрактограмме. Малые частицы в темнопольном изображении светились полностью (см. рис. 118).

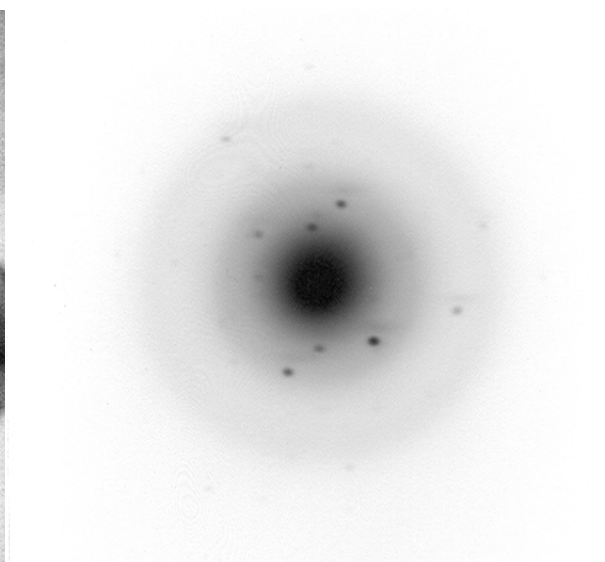
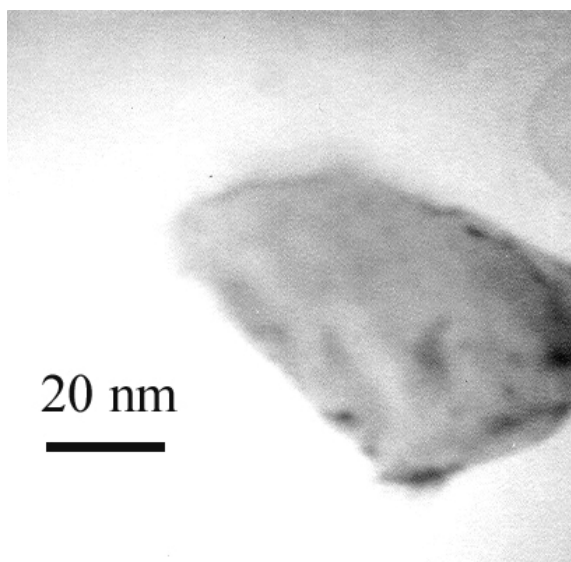


Рис. 118. Темнопольная ПЭМ-фотография малой частицы композиционного порошка и ее микродифрактограмма.

Более крупные частицы имели в своей структуре отдельные области когерентного рассеяния (см. рис. 119).

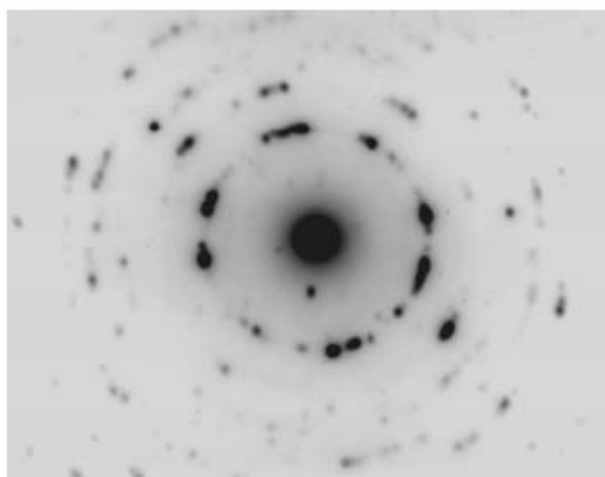
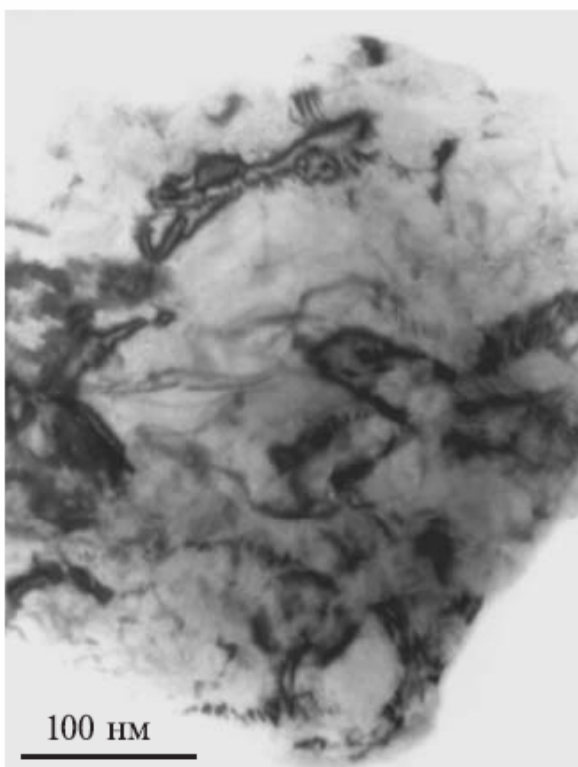


Рис. 119. Темнопольная ПЭМ-фотография частицы композиционного порошка и ее микродифрактограмма.

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 были исследованы на ИК-спектрометре Nicolet 5700 в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} . На рис. 120 для сравнения показаны ИК-спектры поглощения композиционного порошка и чистых оксидов кремния и титана.

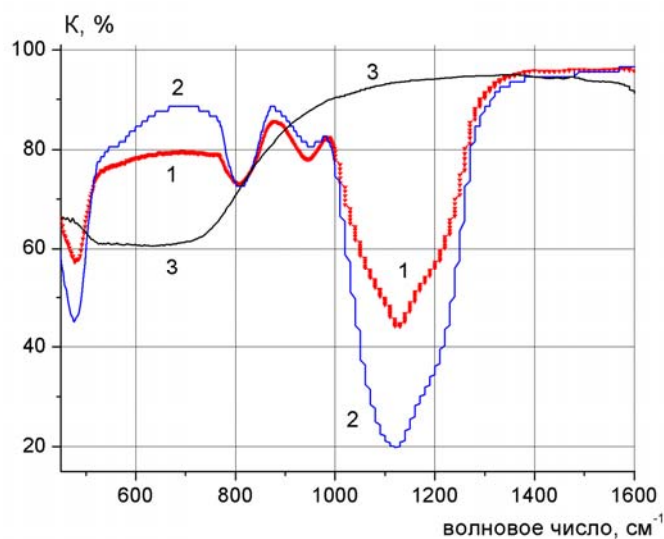


Рис. 120. ИК-спектры поглощения образцов из $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ (1), SiO_2 (2) и TiO_2 (3).

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) [189]. Поглощение на 960 см^{-1} в работе [199] 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. 120). Поэтому наиболее вероятно 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 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. 121 приведены фотографии таблеток компактированного порошка с разным соотношением кремния и титана.



Рис. 121. Фотография компактированного композиционного порошка $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ с разным содержанием кремния и титана.

Использование в исходной газовой смеси хлоридов $TiCl_4+SiCl_4$ позволяет синтезировать нанодисперсные композиционные оксиды. Нанодисперсные оксиды имеют однородный состав, частицы имеют сферическую форму с огранкой, без внутренних полостей. Изменение состава исходной реакционной смеси позволяет изменять кристаллическую структуру, форму и размер частиц синтезированного диоксида титана.

5.5.5. Синтез композиционных оксидов Si-C-O_x.

Одним из крупнотоннажных производств, которое интенсивно развивается в настоящее время, является производство технического углерода. Основным потребителем углерода – шинная промышленность – нуждается в техническом углероде высокого качества, который позволит повысить безопасность эксплуатации автомобиля. Кроме того, улучшение качества технического углерода также 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 [200]. В настоящее время интенсивно исследуются альтернативные способы производства технического углерода, в том числе и плазмохимические методы.

Экспериментальные исследования показали, что в неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, эффективно синтезируются композиционные наноразмерные оксиды Si-C-O_x. Работы выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500. На рис. 122 показан синтезированный композиционный порошок Si-C-O_x.

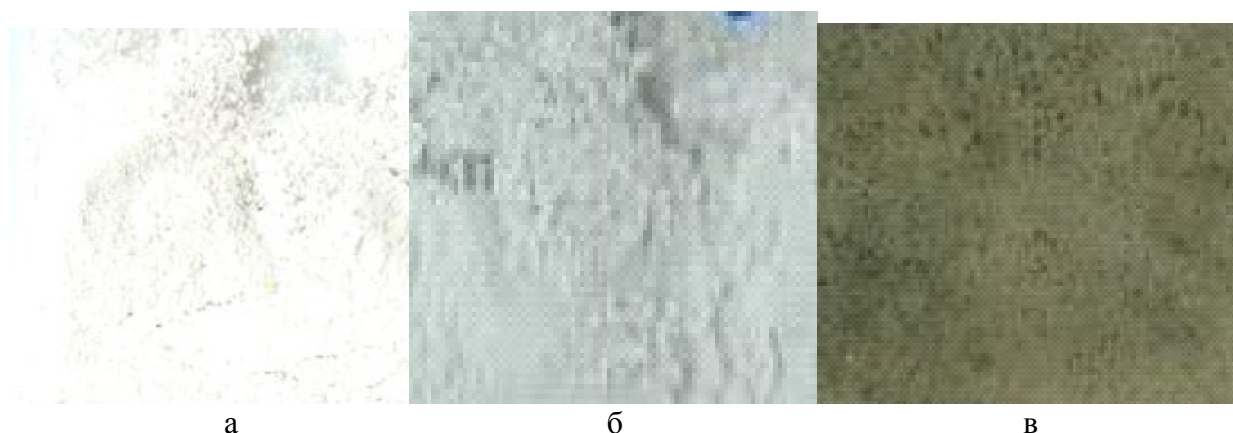


Рис. 122. Порошок композиционного оксида Si-C-O_x с разным соотношением $SiCl_4$ и $TiCl_4$ в исходной смеси: 1/3 (а), 1/1 (б) и 1/3 (в).

На рис. 123 приведена ПЭМ-фотография синтезированного порошка и гистограмма распределения частиц по геометрическому размеру. 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.

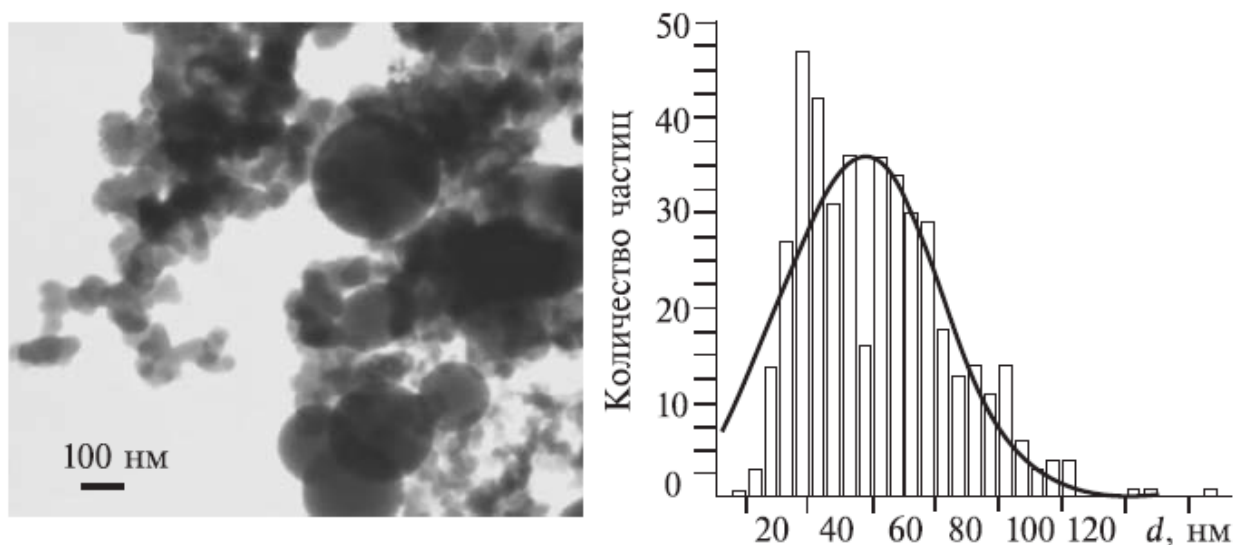


Рис. 123. Фотография и гистограмма распределения размеров порошка Si-C-O_x. Исходная смесь 70 Top O₂ + 130 Top H₂ + 2 мл SiCl₄ + 2 мл CCl₄.

ИК-спектр поглощения композиционного оксида Si-C-O_x.

Синтезированные нанодисперсные частицы были исследованы на ИК-спектрометре Nicolet 5700 в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹. На рис. 124 приведен характерный спектр поглощения нанодисперсного композиционного порошка Si-C-O_x.

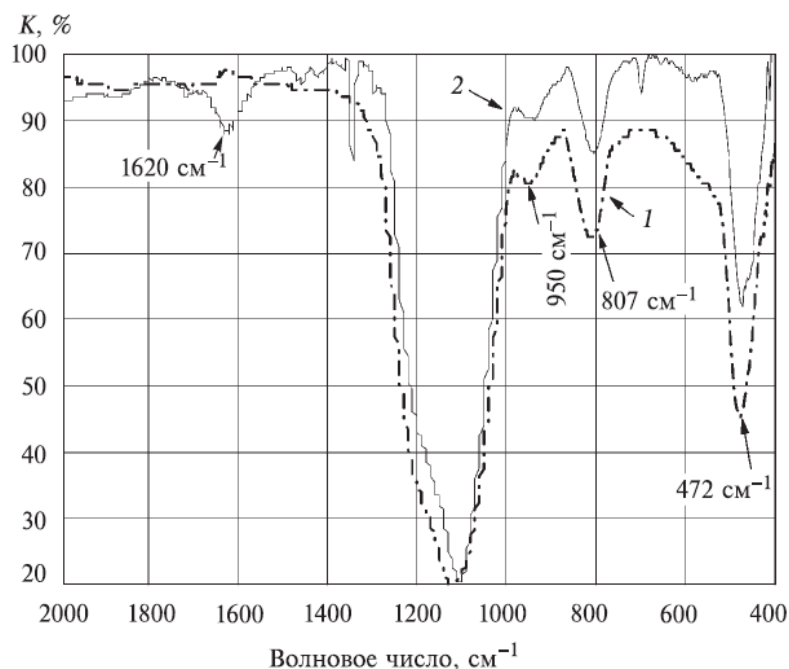


Рис. 124. ИК-спектр чистого диоксида кремния (1) и композиционного оксида Si-C-O_x (2).

Для устранения воды, адсорбированной порошком, был выполнен отжиг при температуре 275 °С. На рис. 125 показан спектр поглощения до и после отжига композиционного порошка.

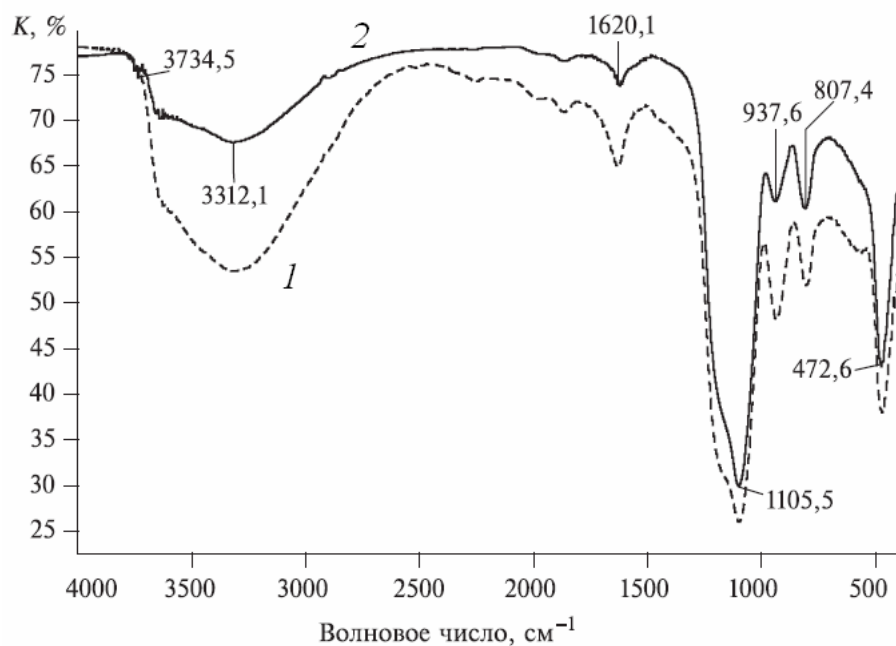


Рис. 125. ИК-спектр поглощения оксида Si-C-O_x до (1) и после (2) отжига. Si/C = 3/1.

Полоса поглощения в диапазоне 3000-3500 см⁻¹ соответствует возбуждению связи О-Н ($\nu_1(\text{OH})$ на 3500 см⁻¹ и $\nu(\text{H}_2\text{O})$ на 3300 см⁻¹). Полоса поглощения с волновым числом 1650 см⁻¹ - связи Н-О-Н ($\nu_2(\text{H}_2\text{O})$) [189]. 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 $\nu_s(\text{SiO}_4)$ соответственно) [190].

Наноразмерный композиционный порошок Si-C-O_x легко компактируется. На рис. 126 приведены фотографии таблеток компактированного порошка с разным соотношением кремния и углерода.

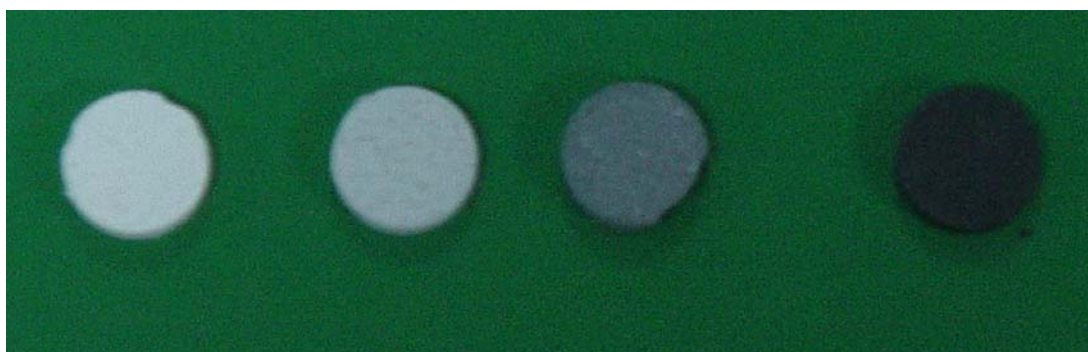


Рис. 126. Фотография компактированного композиционного порошка Si-C-O_x с разным содержанием кремния и углерода.

Выполненные экспериментальные исследования показали, что в неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, из

газофазной смеси кислорода, водорода и смеси $\text{SiCl}_4 + \text{CCl}_4$ синтезируются нанодисперсные оксиды. Состав продуктов синтеза определяется составом исходной реагентной смеси. Композиционные нанодисперсные оксиды имеют однородный состав, частицы имеют круглую форму без внутренних полостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В результате проведенных исследований:

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

2. Впервые установлено, что процесс окисления водорода при воздействии импульсного электронного пучка носит колебательный характер. Степень выгорания стехиометрической кислородоводородной смеси в замкнутом реакторе превышает 99.5%, что указывает на радикальное развитие цепного процесса, а не тепловое. При окислении водорода в стехиометрической смеси с кислородом в условиях инициирования воспламенения импульсным электронным пучком происходит неравновесная конденсация молекул воды, характерная для процессов конденсации в присутствии заряженных частиц.

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

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

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

Выполненные исследования обосновали перспективность применения импульсных электронных ускорителей для проведения газофазных процессов в неравновесных условиях. Условия, реализуемые при воздействии импульсного электронного пучка на газ, благоприятны для организации цепных химических процессов. В отличие от других

способов плазмообразования, высокоточный импульсный электронный пучок позволяет значительно снизить энергозатраты на проведение химического процесса, что является важным в условиях ограниченного энергопотребления. В неравновесных условиях, создаваемых импульсным электронным пучком, не проявляется ингибирующее действие большой концентрации кислорода на парциальное окисление метана. При воздействии импульсного электронного пучка, в отличие от других методов, синтезирован при низкой температуре нанодispersный диоксид титана с кристаллической структурой. Значительное снижение температурного порога формирования кристаллической структуры частиц получено также и для композиционных нанодispersных 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 [201].

В заключении следует отметить другие перспективные направления применения высокоточных импульсных электронных ускорителей. Автором выполнены работы по этим направлениям, но результаты не вошли в диссертацию из-за ограничения объема рукописи.

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.

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. Влияние этого эффекта клетки сводится к поддержанию в течение некоторого времени высокой концентрации радикалов и долгоживущих возбужденных продуктов, образованных в шпорах, уже после завершения актов первичного возбуждения. Влияние этого эффекта особенно заметно на общем выходе продуктов радиолитического разложения, которых в жидкой фазе образуется меньше, чем в газовой фазе. Это приводит к тому, что при температуре ниже 600К радиационно-химический выход меньше единиц молекул на 100 эВ.

Импульсный радиолитический разложение 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 газовой фазы и способствуют

протеканию цепных реакций. Обязательным для создания таких условий радиолитического разложения является также высокая мощность поглощенной дозы излучения. Треки формируются в течение всей длительности импульса и за время радиационного воздействия релаксация возбужденных молекул, рекомбинация радикалов должны быть незначительны. Время жизни активных радикалов, образующихся в треке при радиолитическом разложении, не превышает 10^{-7} - 10^{-8} с. Поэтому длительность радиационного воздействия не должна превышать 100 нс. Радиолитическое разложение жидких углеводородов в данных условиях не изучено 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. Образование радикалов при воздействии импульсного электронного пучка на смесь углеводородных газов с кислородом может инициировать процесс формирования полициклических ароматических углеводородов при температуре ниже равновесного сажеобразования. В этих условиях процесс сажеобразования можно остановить на стадии синтеза ароматических углеводородов, если длительность внешнего воздействия не будет превышать продолжительность этой стадии. Это может позволить разработать новую технологию синтеза синтетического жидкого топлива или сложных углеводородов изомерного строения из природного газа.

Апробация результатов работы и публикации. Материалы диссертации докладывались на научных семинарах в НИИ Высоких напряжений, г. Томск, Институте электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург; Институте сильноточной электроники СО РАН, г. Томск; Институте неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск, секции «Физика низкотемпературной плазмы» РАН, г. Москва, а также на международных и национальных конференциях и симпозиумах: 3th, 4th и 5th International Symposium on pulsed power and plasma applications (China-2002, Japan-2003, Korea-2004), 16th International Symposium on Plasma Chemistry (Italy, 2003), 13th International Symposium on High Current Electronics (Tomsk, 2004), 2nd International Congress on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials, High Current Electronics, and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Tomsk, Russia, 2006), 2th European Pulsed Power Symposium (Germany, 2004), The First Central European Symposium on Plasma Chemistry (Gdansk, Poland, 2006), международной

конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2002), международной конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Томск, 2002 г.), международной конференции «Кристаллизация в наносистемах» (Иваново, 2002 г.), международной школы-семинара «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах», (Николаев, 2003 г.), Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе «Кремний – 2003» (Москва, 2003 г.), 5 международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2003 г.), 12 международной конференции «Радиационная физика и химия неорганических материалов» (Томск, 2003), XXXI Звенигородской конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Москва, 2004 г.), международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» (Томск, 2004 г.), Всероссийской научной конференции по физике низкотемпературной плазмы «ФНТП-2004» (Петрозаводск, 2004 г.), Совещание «Кремний-2004» (Иркутск, 2004 г.), IV международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2004 г.), International conference «Energy saving technologies and environment» (Irkutsk, 2004), III Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2004 г.), 9 международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2004 г.), XXVII Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, 2004 г.), III Международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 2004 г.), II Всероссийской конференции «Прикладные аспекты химии высоких энергий» (Москва, 2004 г.), международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (Волгоград, 2004 г.), международной конференции «Фундаментальные проблемы разработки нефтегазовых месторождений, добычи и транспортировки углеводородного сырья» (Москва, 2004 г.), IV Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 2005 г.), III Международный симпозиум «Горение и плазмохимия» (Алматы, 2005 г.), 7 Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Москва, 2005 г.), International Conference on physics of shock waves, combustion, detonation and non-equilibrium (Minsk, Belarus, 2005), Всероссийского симпозиума «Фундаментальные проблемы приложений физики низкотемпературной плазмы» (Петрозаводск, 2005 г.).

Материалы диссертации вошли в отчеты по проектам:

- грант РФФИ 06-08-00147 (2006-2008 г.) «Исследование процесса генерации сильноточного электронного пучка наносекундной длительности и поглощения его энергии в газах и жидкостях», руководитель Пушкарев А.И.
- гранты РФФИ 06-03-46002, 06-03-02001 на издание монографии «Пушкарев А. И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме. – Новосибирск: Наука, 2006», руководитель Пушкарев А.И.
- проект Минатома-Минобразования РФ «Экспериментальное исследование и моделирование химических реакций в плазме, формируемой импульсным электронным пучком», 2004 год, руководитель Ремнев Г.Е., ответств. исполнитель Пушкарев А.И.
- проект ведомственной научной программы “Развитие научного потенциала высшей школы” за 2005 год «Исследование процесса синтеза нанодисперсных оксидов в цепном химическом процессе инициируемым импульсным сильноточным электронным пучком наносекундной длительности», руководитель Ремнев Г.Е., ответственный исполнитель Пушкарев А.И.

Общее число публикаций по теме диссертации - 95, в том числе 1 монография, 24 статьи в реферируемых журналах, 7 патентов РФ, 50 докладов в материалах международных и всероссийских конференций.

Вклад автора. Диссертация является итогом многолетних исследований, проведенных в НИИ Высоких напряжений ТПУ при непосредственном участии и руководстве автора. Автор внес определяющий вклад в постановку задач, выбор направлений и методов исследований. Часть результатов получена совместно с соавторами, фамилии которых указаны в списке публикаций по теме диссертации. Феноменологическая модель цепного процесса синтеза нанодисперсных оксидов, механизм разложения галогенидов под действием электронного пучка, исследования процессов генерации электронного пучка и плазмообразования на поверхности взрывоэмиссионного катода принадлежат лично автору. Автором самостоятельно выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследований.

В заключение автор считает своим долгом выразить искреннюю признательность д.т.н., профессору Г.Е. Ремневу за инициирование данной работы, многолетнее научное руководство, полезные обсуждения и советы, без которых ее выполнение было бы невозможно.

Большую помощь в постановке исследований и обсуждении результатов оказывал д.ф.-м.н., профессор, лауреат Государственной премии РФ Новоселов Ю.Н., под руководством которого впервые были начаты систематические исследования цепного механизма конверсии газофазных соединений в плазме импульсного электронного пучка.

Автор признателен сотрудникам лаборатории Исакову И.Ф., Гусельникову В.И., Пряхину В.В., Пономареву Д.В., Сазонову Р.В. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов исследований.

Автор выражает искреннюю признательность директору НАЦ ТПУ Тарбокову В.А. и сотрудникам НАЦ за помощь в проведении анализов.

Список литературы

1. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме.- Новосибирск: Наука, 2006.-226 с.
2. Pushkarev A.I., Remnev G.E. Application of Pulsed Electron Beams in Plasma Chemistry // Известия вузов. Физика, 2006.- т. 49. - № 11 (Приложение). - с. 462-466.
3. Баранчиков Е.И., Беленький Г.С., Денисенко В.П. и др. Окисление SO₂ в воздухе под действием сильнофокусированного пучка релятивистских электронов // Доклады Академии наук. – 1990. – Т. 315, № 1. – С. 120–123.
4. 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.
5. Новоселов Ю.Н. Удаление токсичных примесей из воздуха импульсными пучками электронов // Химия высоких энергий. – 2003. – Т.37, № 6. – С.1-8.
6. Сараева В.В. Радиолиз углеводов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 256 с.
7. 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.
8. Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Конверсия оксидов серы и азота в воздухе под действием микросекундных пучков электронов // Журн. техн. физики. – 2002. – Т. 72, № 5. – С. 102–107.
9. 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.
10. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. –215 с.
11. 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.

-
12. 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.
 13. 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.
 14. Nakagawa Y., Mannami A. and Natsuno H. NOx 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.
 15. 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.
 16. Mizeraczyk J., Dors M. Removal of NOx from flue gas by non-thermal plasma-catalyst system // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. – Taormina, Italy, 2003.
 17. Cha M. S., Song Young-Hoon, Lee J.-O. and Kim S. J. NOx and soot reduction using dielectric barrier discharge and selective catalytic reduction in diesel exhaust // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. – Taormina, Italy, 2003.
 18. Martinie O., Cormier J. M. and Khacef A. Physical characteristics of a non-thermal plasma arc applied to NO reduction // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. – Taormina, Italy, 2003.
 19. Fresnet F., Baravian G., Magne L., et al. Influence of water on NO removal by nonthermal plasma in N2/H2O/NO mixture // Proc. XV Intern. Conf. on Gas Discharges and their Applications, Toulouse, France. – 2004. P. 455-460.
 20. Kuroki T., Takahashi M., Okubo M. and Yamamoto T. NOx and SO2 removal for optimum plasma-chemical process // Proc. 13th Intern. Conf. on High-Power Particle Beams (BEAMS 2000). – Nagaoka, Japan, 2000.
 21. Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. Разложение CS2 в несамостоятельном объемном разряде атмосферного давления // Письма в ЖТФ. – 1995. – Т. 21 № 18. – С. 89-93.
 22. 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.
 23. 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.
 24. Novoselov Yu.N., Ryzhov V.V., Suslov A.I. and 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.

-
25. 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.
 26. Новоселов Ю.Н., Суслов А.И. Механизмы конверсии сероуглерода в воздухе под действием импульсных пучков электронов. // Доклады РАН. – 2002. – Т. 384, № 4. – С.1-4.
 27. 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.
 28. 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.
 29. 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
 30. 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.
 31. 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.
 32. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 361 с.
 33. Fincke J. R., Anderson R. P., Hyde T. et al. Plasma thermal conversion of methane to acetylene // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2002. – V. 22, №1. – P. 107–138.
 34. Ghorbanzadeh A. M. and Matin N. S. Methane conversion to hydrogen and higher hydrocarbons by double pulsed glow discharge // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2005. – V. 25, №1. – P. 19-29.
 35. Yao Sh., Suzuki E. and Nakayama A. Analysis of a high frequency pulsed plasma for methane conversion // Proc. ACS 220th National Meeting Catalysis and Plasma Technology. – Washington. – 2000.
 36. Yao S.L., Suzuki E., Meng N., et al. A high-efficiency reactor for the pulsed plasma conversion of methane// Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2002. – V.2, №2. – P. 225-237.
 37. 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.
 38. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. – М.: Наука 1984. – 416 с.
 39. Savinov S.Y., Lee H., Song H.K. et al. The effect of vibrational excitation of molecules on plasmochemical reactions involving methane and nitrogen // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2003. – V. 23№1. –P. 159–173.

-
40. Hsieh L.-T., Lee W.-J., Chen C.-Y. et al. Converting methane by using an RF plasma reactor // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 1998. – V. 18, № 2. – P. 215–239.
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. 1. 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 312-316.
45. Баранов И.Е. Исследование неравновесных плазмохимических систем конверсии метана в сложные углеводороды. Автореферат дисс. ... канд. физико-математических наук. – Москва, 2002. – 16 с.
46. 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.
47. Пономарев А.В., Макаров И.Е., Блуденко А.В. Радиолиз многокомпонентных смесей газообразных алканов // *Матер. II Всерос. конф. Прикладные аспекты химии высоких энергий, М., РХТУ им. Д.И. Менделеева*. – 2004. – С. 83–84.
48. Kappes T., Hammer T., Ulrich A. Methane reforming with low energy electron beams // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. – Taormina, Italy. – 2003.
49. 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.
50. Zhou L.M., Xue B., Kogelschatz U. et al. Partial oxidation of methane to methanol with oxygen or air in a nonequilibrium discharge plasma // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 1998. – V. 18, № 3. – P.375–393.
51. Potapkin B.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.
52. Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., Герасимов Е.Н. и др. Стимулирование процесса парциального окисления метана в микроволновом разряде // *Доклады Академии наук*. – 2003. – Т. 389, № 3. – С. 324-327.

-
53. Русанов В.Д., Бабарицкий А.И., Баранов И.Е. и др. Неравновесное воздействие плазмы микроволнового разряда атмосферного давления на процесс конверсии метана и керосина в синтез-газ. // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 395, № 5. – С. 637-640.
54. Babaritskii A.I., Baranov I.E., Bibikov M.B. et al. Partial hydrocarbon oxidation processes induced by atmospheric-pressure microwave-discharge plasma // High Energy Chemistry. – 2004. – Vol. 38, № 6. – P. 407– 411.
55. 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.
56. Кольман Е.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Суслов А.И. Численное моделирование окислительных превращений метана под действием импульсных электронных пучков // Матер. II Всерос. конф. Прикладные аспекты химии высоких энергий. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – С. 47-48.
57. 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.
58. Song H. K., Lee H., Choi J.-W. et al. Effect of electrical pulse forms on the CO₂ reforming of methane using atmospheric dielectric barrier discharge // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2004. – V.24, №1. –P.57-72.
59. Liu C.-J., Xue B., Eliasson B. et al. Methane conversion to higher hydrocarbons in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharge plasmas // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2001. – V. 21, № 3. – P. 301–310.
60. Stephanie L.B., Shimojo T., Suib S.L. et al. Application of non-thermal atmospheric pressure ac plasmas to the carbon dioxide reforming of methane// Research on Chemical Intermediates. – 2002. – V.28, №1. – P. 13–24.
61. Zou Ji-J., Zhang Y., Liu C.-J. et al. Starch-enhanced synthesis of oxygenates from methane and carbon dioxide using dielectric-barrier discharges// Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2003. – V. 23, № 1. – P. 69 – 82.
62. Шведчиков А.П., Белоусова Э.В., Позниовский 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.
63. 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.

-
64. 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.
65. Суслов А.И., Кольман Е.В., Новоселов Ю.Н. и др. Конверсия метана в импульсных газовых разрядах в смеси $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ атмосферного давления // Матер. 5 Межд. Конф. Химия нефти и газа, Томск. – 2003. – С.337–339.
66. NovoseJov Yu., Kolman E., Kuznetsov D. et al. Numerical simulation of methane conversion in atmospheric pressure pulsed gas discharges in $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ mix. // Proc. of 4th Intern. Symp. on pulsed power and plasma applications. – Nagaoka, Japan, 2003. – P. 201-205.
67. 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. Belarus. – 2001. – P. 66.
68. 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.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2003. – 288 с.
69. Пушкарев А.И. Воздействие импульсного пучка электронов на газо-фазные галогениды кремния и вольфрама: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2002. – 19 с.
70. Ремнев Г.Е., Исаков И.Ф., Опекунов М.С., Матвиенко В.М. Источники мощных ионных пучков для практического применения. // Известия вузов. Физика. 1998. №4 (приложение), с. 92-110.
71. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И., Карпузов С.Б., Кондратьев Н.А., Гончаров Д.В. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 3. – С. 130–134.
72. Патент № 41951 Россия. МПК 7 H05H 5/08 Импульсный электронный ускоритель. / Д.В. Гончаров, Г.Е. Ремнев, А.И. Пушкарев, Э.Г. Фурман. Заявлено 15.06.2004, Опубл. 10.11.2004, Бюл. №31.
73. Лямшев Л.М. Радиационная акустика. М.: Физматлит-Наука, 1996, 302 с.
74. Пушкарев А.И., Пушкарев М.А., Ремнев Г.Е. Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акустический журнал. – 2002. – Т. 48, №2. – С. 260-265.

-
75. Патент РФ № 2215799 РФ, МПК⁷ C22B 5/00. Способ контроля изменения фазового состава газовой смеси в замкнутом реакторе / Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пушкарев М.А. Заявлено 04.03.2002. Оpubл. 10.11.2003, Бюл. № 31.
76. Исакович М.А. Общая акустика.- М.: Наука, 1973, 295 с.
77. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука, 1968, 940 с.
78. Молевич Н.Е., Ненашев В.Е. Влияние объемной вязкости на распространение звука в звезях микрочастиц в газе // Акустический журнал, 2000, №4, с. 520-525.
79. Константинов Б.П. Гидродинамическое звукообразование и распространение звука в ограниченной среде. М.: Наука, 1974, 144 с.
80. Соковнин С.Ю., Котов Ю.А., Балезин М.Е. Частотные наносекундные электронные ускорители серии УРТ // Труды 12 Международной конференции «Радиационная физика и химия неорганических материалов» - Томск, 23-27.09.03. – Томск: ТПУ, 2003, стр. 428-430.
81. Соковнин С.Ю. Наносекундные ускорители электронов и технологии на их основе: Автореферат дис....докт.техн. наук.- Екатеринбург, 2006.-47 с.
82. Коровин С.Д., Ростов В.В. Сильноточные наносекундные импульсно-периодические ускорители электронов на основе трансформаторов Тесла // Изв. вузов. Физика. 1996. №12. С.21-30.
83. Ельчанинов А.С., Загулов Ф.Я., Коровин С.Д. и др. Ускорители сильноточных электронных пучков с высокой частотой следования импульсов - В кн.: «Сильноточные импульсные электронные пучки в технологии// под ред. Месяц Г.А.а, Новосибирск, 1983. С.5-21.
84. Быков Н.Б., Губанов В.П., Гунин А.В. и др. Сильноточный импульсно-периодический ускоритель электронов с высокой стабильностью параметров электронного пучка // ПТЭ. 1989. С.37-39.
85. Яландин М.И., Шпак В.Г. . Мощные малогабаритные импульсно-периодические генераторы субнаносекундного диапазона // ПТЭ. 2001. №3. С.5-31.
86. Месяц Г.А. О согласовании линии со взрывоэмиссионным диодом в устройствах локальной терапии // Письма в ЖТФ, 2002, том 28, вып.13, С.36-39.
87. Месяц Г. А. Генерирование мощных наносекундных импульсов. М.: Сов. Радио, 1974.
88. Коровин С.Д., Ростов В. В. // Известия ВУЗов. Физика. 1996. №12. С. 21.
89. Быстрицкий В. М., Иванов И. Б., Красик Я. Е. и др. // ПТЭ. 1987. №5. С. 122.
90. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Фурман Э.Г. Согласование двойной формирующей линии с взрывоэмиссионным диодом // Письма в ЖТФ, 2004, том 30, вып. 14, с.63-67.

-
91. Шваб А. Измерения на высоком напряжении: Измерительные приборы и способы измерения. — 2-е изд., перераб. и доп. Пер. с нем. — М.: Энергоатомиздат, 1983, 264 с.
92. Москалев В.А., Сергеев Г.И. Измерение параметров пучков заряженных частиц. М.: Энергоатомиздат, 1991, 240 с.
93. Remnev G.E., Furman E.G., Pushkarev A.I. et. al. High-current pulsed accelerator with matched transformer: construction and exploitation characteristics // IEEJ Transactions on fundamentals and materials. – 2004. – Vol. 124, № 6. – P. 491–495.
94. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Фурман Э.Г. и др. Источник импульсных электронных и ионных пучков на основе наносекундного генератора напряжения с согласующим трансформатором // Известия Томского политех. универ. -2006- т. 309, - № 2. - с. 88-93.
95. Бугаев С.П., Крендель Ю.Е., Шанин П.М. Электронные пучки большого сечения. М., Энергоатомиздат, 1984, 110 с.
96. Месяц Г.А. Импульсная энергетика и электроника - М.: Наука, 2004. -704 с.
97. R. K. Parker, Richard E. Anderson, and Charles V. Duncan Plasma-induced field emission and the characteristics of high-current relativistic electron flow // Journal of Applied Physics, Vol. 45, No. 6, P. 2463-2479.
98. Remnev G. E., Pushkarev A. I., Ezhov V. V. Investigation of Planar Explosive Emission Diode Parameters during the Pulsed Electron Beam Generation // 5th International Symposium on Pulsed Power and Plasma Applications, 2004, Korea, p. 161-167.
99. Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Импульсный электрический разряд в вакууме.- Новосибирск: Наука, 1984.- 256 с.
100. Месяц Г.А., Литвинов Е.А. О вольтамперной характеристике диода с острым катодом в режиме взрывной эмиссии электронов // Изв. вузов, Физика. 1972. Вып. 8. С. 158-160.
101. Шубин А.Ф., Юрике Я.Я. О росте тока в начальной стадии вакуумного пробоя между плоскими электродами при медленном увеличении напряжения //Известия ВУЗов, Физика, 1975, т.157, №6, С. 134-136.
102. Erickson G.F. and Mace P.N. Use of carbon felt as cold cathode for pulsed line x-ray source operated at high repetition rates // Rev. Sci. Instrum. 1983, v. 54, #5, P. 586-590.
103. Месяц Г.А. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга. -М: Наука, 2000.-424 с.
104. Пушкарев А.И., Сазонов Р.В. Исследование потерь импульсного электронного пучка при формировании и выводе из диодной камеры ускорителя // Приборы и техника эксперимента, 2007-№4.

-
105. Пушкарев А.И., Сазонов Р.В. Исследование баланса заряда в диодном узле импульсного электронного ускорителя // Известия Томского политех. универ. -2007- т. 310, - № 1. - С. 70-73.
106. Гончаров Д.В., Ежов В.В., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Исследование распределения плотности энергии сильноточного импульсного электронного пучка // Известия ТПУ, 2005, т. 308 - №6, с. 76 - 80.
- ¹⁰⁷. Pushkarev A.I., Remnev G.E., Ezhov V.V., Goncharov D.V. Research of Energy Equilibrium of Planar Diode with Explosive Emission Cathode //Известия вузов. Физика, 2006.- т. 49. - № 11 (Приложение). - с. 144-147.
108. С.Я. Беломытцев, С.Д. Коровин, И.В. Пегель. Ток в сильноточном пленарном диоде с дискретной эмиссионной поверхностью // Журнал технической физики, 1999, том 69, вып. 6.
109. Djogo G, Gross J.D. Circuit Modeling of a Vacuum Gap During Breakdown // IEEE Trans. Plasma Sci. 1997. Vol. 25. № 4. P. 617-624.
110. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода. – М.: Изд-во АН СССР, 1949. – 179 с.
111. Старик А.М., Титова Н.С. О кинетических механизмах инициирования горения водородно-кислородных смесей при возбуждении электронных степеней свободы молекулярного кислорода лазерным излучением // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73, вып. 3. – С. 59-68.
112. Старик А.М., Титова Н.С., Луховицкий Б.И. Кинетика низкотемпературного инициирования горения смесей $H_2+O_2+H_2O$ при возбуждении молекулярных колебаний H_2O лазерным излучением // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, вып. 1. – С.77-83.
113. Starik A. Combustion assisted plasmochemical processes and environmental effects. Proc. the First Central European Symp. on Plasma Chemistry. – Poland. – 2006.
114. 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.
115. Стариковский А.Ю. Иницирование воспламенения при воздействии на газ импульсного сильноточного разряда // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т.39, №6. – С. 12-19.
116. Аникин Н.Б., Боженков С.А., Зацепин Д.В. и др. Импульсные наносекундные разряды и их применение // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Справочные приложения, базы и банки данных/под ред. В.Е. Фортова. - М.: Физматлит, 2004. -

(Энциклопедическая серия). Т. VIII-1. Химия низкотемпературной плазмы / под ред. Ю.А. Лебедева и др., 2005. - С. 171-355.

117. Герасимов Г.Я. Воспламенение водородно-воздушной смеси под действием ионизирующего излучения // Химия высоких энергий. – 2002. – Т. 36, № 6. – С. 408–412.
118. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Инициирование окисления водорода импульсным электронным пучком // Физика горения и взрыва. – 2005. – № 3. – С. 46-51.
119. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Колебательный характер процесса окисления водорода при инициировании импульсным электронным пучком // Физика горения и взрыва. – 2005. – № 4. – С. 18-21.
120. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Ежов В.В., Пономарев Д.В. Исследование воспламенения стехиометрической кислород-водородной смеси импульсным электронным пучком // Матер. XXVII Сибирского теплофизического семинара. – Новосибирск. – 2004. – С. 316-317.
121. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И. Инициирование воспламенения смеси $2\text{H}_2+\text{O}_2$ импульсным электронным пучком // Матер. 11 Межд. научной школы-семинара «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах». – Николаев. – 2003. – С. 75-77.
122. 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.
123. 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.
124. Абрамян Е.А., Альтеркоп Б.А., Кулешов Г.Д. Интенсивные электронные пучки. Физика. Техника. Применение. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 232 с.
125. Селезнев А.А., Алейников А.Ю., Ярошенко В.В. Влияние радиолиза на смещение пределов воспламенения водород-кислородной газовой смеси. // Химическая физика. – 1999. – Т. 18, № 5. – С. 65-71.
126. Комар А.П., Круглов С.П., Лопатин И.В. Измерение полной энергии пучков тормозного излучения от электронных ускорителей. – Л.: Наука. – 1972. –172 с.
127. Д.В. Гончаров, В.В. Ежов, А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев Исследование распределения плотности энергии сильнооточного импульсного электронного пучка // Изв. Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, №6. – С. 76–80.
128. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. – М.: Мир, 1968. – 592 с.
129. Щетинков Е.С. Физика горения газов. – М.: Наука, 1965. – 740 с.

-
130. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. – М.: Наука, 1974. – 558 с.
131. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высш. шк., 1988. – 391 с.
132. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 496 с.
133. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 361 с.
134. Полуэктов В.А. Теория теплового взрыва, термокинетических автоколебаний и других термокинетических явлений для длинноцепочных реакций // Химическая физика. – 1999. – Т. 18, № 5. – С. 72-83.
135. 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.
136. Пат. 2215799 РФ, МПК7 С22В 5/00. Способ контроля изменения фазового состава газовой смеси в замкнутом реакторе / Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пушкарев М.А. Заявлено 04.03.2002. Оpubл. 10.11.2003, Бюл. № 31.
137. 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.
138. Козырев А.В., Ситников А.Г. Формирование неравновесного аэрозоля в плазме коронно-стримерного разряда // Матер. VI Всерос. (межд.) конф. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. – М.: МИФИ. – 2002. – 428 с.
139. Радиолиз углеводородов. Некоторые физико-химические проблемы / Под ред. А.В. Топчиева, Л.С. Полака. – М.: Изд-во АН СССР. – 1962. – 208 с.
140. Химия высоких энергий / Под ред. Л.Т. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак. – М.: Химия, 1988. – 368 с.
141. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Ежов В.В. Неравновесная плазмохимическая конверсия метана // Горение и плазмохимия. – 2005. – Т. 3, №2. – С. 106 – 122.
142. 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.
143. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. – М.: Изд. АН СССР, 1958. – 686 с.

-
144. Кармилова Л.В., Ениколопян Н.С., Налбандян А.Б. К вопросу о вырожденном разветвлении. 2. Роль формальдегида при окислении метана // Журнал физической химии. – 1957. – Т. 31. – С. 851–864.
145. Михайлов Б.М., Куимова М.Е., Богданов В.С. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы. – М.: Изд. АН СССР, 1958. – 223 с.
146. 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.
147. Туманов Ю.Н. Низкотемпературная плазма и высокочастотные электромагнитные поля в процессах получения материалов для ядерной энергетики. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 279 с.
148. Пушкарёв А.И., Ремнёв Г.Е., Власов В.А. и др. Плазмохимические процессы, инициируемые импульсным электронным пучком в газовой смеси SF₆ и N₂. // Известия Томского политех. универ. – 2004. – Т. 307, № 6. – С. 59-62.
149. Патент РФ № 2228239. Способ прямого восстановления галогенидов / Г.Е. Ремнев, А.И. Пушкарёв, М.А. Пушкарёв, В.А. Красильников, Т.И. Гужеева. Заявлено 04.02.2002, Опубл. 10.05.2004, Бюл. № 13.
150. Трусов Б.Г. Программный комплекс TERRA для расчёта плазмохимических процессов // Матер. 3 Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. – Плес, 2002. – С. 217–218.
151. Пономарев Д.В., Пушкарёв А.И., Сосновский С.А. Исследование процессов в плазме, образующейся при воздействии импульсного электрического пучка на газофазные среды // Известия вузов. Физика, 2006- т. 49. - № 6. - с. 116-119.
152. В.А. Власов, А.И. Пушкарёв, Г.Е. Ремнёв, С.А. Сосновский, В.В. Ежов, Т.И. Гужеева Экспериментальное исследование и математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком. // Известия ТПУ, 2004, т. 307 - №5, с. 89 – 93.
153. Таблицы физических величин. Справочник. // Под редакцией И. К. Кикоина, М.: Атомиздат, 1976, с. 1006.
154. Основные свойства неорганических фторидов. // Справочник. - Под ред. Галкина Н.П. - М: Атомиздат, 1976. -с.66-67.
155. Рипан Н., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов.- М.: Мир. 1976, Т.2, 346 с.
156. Ремнев Г.Е., Пушкарёв А.И., Пушкарёв М.А. Образование ультрадисперсных порошков в цепных плазмохимических процессах, инициируемых импульсным электронным пучком //

В кн. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Материалы VI Всероссийской (международной) конференции. М : МИФИ 2002, с. 89.

157. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пушкарев М.А. Влияние кластерообразования вольфрама на цепной характер диссоциации гексафторида вольфрама при воздействии импульсного электронного пучка // Материалы международной конференции «Кристаллизация в наносистемах», Иваново, 2002.

158. Remnev G. E., Pushkarev A. I. Research of chain plasmochemical synthesis of superdispersed silicon dioxide by pulse electron beam. // IEEJ Transactions on fundamentals and materials, 2004, vol. 124, №6, p. 483-486.

159. Лapidус И.И., Нисельсон Л.А. Тетрахлорсилан и трихлорсилан. – М.: Химия, 1970. – 128 с.

160. Чае Дж., Шмелев В.М. Получение окиси азота в барьерном разряде // Матер. XXXI Звенигородской конф. по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу. – М.: ЗАО НТЦ «ПлазмаИОФАН», 2004. – С. 232–233.

161. 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.

162. 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.

163. Пушкарев А.И., Ежов В.В. Исследование плазмохимического синтеза оксида азота, инициируемого импульсным электронным пучком. // Труды X юбилейной межд. научно-практ. конф. Современные техника и технологии. – Томск, 2004, т.2. – С.260-261.

164. Петрунин В.Ф. Тенденции развития научно-технического направления «Ультрадисперсные (нано-) материалы и нанотехнологии» // Сборник научных трудов VI Всерос. конф. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. – М.: МИФИ. – 2003. – 564 с.

165. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит. – 2001. – 223 с.

166. Jang H. D., Kim S.-K. and Kim S.-J. Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties // Journal of Nanoparticle Research. – 2001, №3. – P. 141–147.

167. Bin Xia, Li. W., Zhang B. et al. Low temperature vapor-phase preparation of TiO₂ nanopowders // Journal of Materials Science. – 1999. – V. 34. – P. 3505 – 3511.

-
168. Ahonen P.P., Moisala A., Tapper U. et al. Gas-phase crystallization of titanium dioxide nanoparticles // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2002. – № 4. – P. 43–52.
169. Ayllón J. A., Figueras A., Garelik S. et al. Preparation of TiO₂ powder using titanium tetraisopropoxide decomposition in a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) reactor // *Journal of Materials Science Letters*. – 1999. – V. 18, № 16. – P. 1319–1321.
170. Li W., Ni C., Lin H. et al. Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 96, № 11. –P. 6663–6668.
171. Harano A., Shimada K., Okubo T. et al. Crystal phases of TiO₂ ultrafine particles prepared by laser ablation of solid rods // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2002. – №4. – P. 215–219.
172. Seto T., Kawakami Y., Suzuki N. et al. Evaluation of morphology and size distribution of silicon and titanium oxide nanoparticles generated by laser ablation // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2001. – № 3. – P. 185–191.
173. Nakagawa Y., Grigoriv C., Masugata K. et al. Synthesis of TiO₂ and TiN nanosize powders by intense light ion-beam evaporation // *Journal of Materials Science*. – 1998. – V. 33. – P. 529 – 533.
174. Kotov Yu A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – № 5. – P. 539–550.
175. Назаренко О.Б. Электровзрывные порошки. Получение, свойства, применение / Под ред. А.П. Ильина. – Томск: Изд-во Томского университета, 2005. – 148 с.
176. Oh S.-M., Park D.-W. and Ishigaki T. Plasma synthesis of spherical titanium dioxide from titanium nitride // *Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry*. – Taormina, Italy. – 2003.
177. Kim J., Song K. C. and Pratsinis S. E. The effect of hydrolysis temperature on synthesis of bimodally nanostructured porous titania // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2000. – № 2. – P. 419–424.
178. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К. и др. Получение нанодисперсных порошков пучком ускоренных электронов в атмосфере воздуха // *Сборник научных трудов V Всерос. Конф. Физикохимия Ультрадисперсных Систем, Екатеринбург*. – 2001. – С. 64-68.
179. Котов Ю.А., Осипов В.В., Саматов О.М. и др. Получение и характеристики оксидных нанопорошков при испареннн мишени импульсным СО-лазером // *Сборник научных трудов V Всерос. конф. Физикохимия ультрадисперсных систем, Екатеринбург, 2001 С.69-70*.
180. Adachi M., Tsukui S., Okuyama K. Nanoparticle formation mechanism in CVD reactor with ionization of source vapor // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – V. 5№ 1-2. – P. 31-37.
181. Hendrik K. Kammler S. E. Pratsinis Scaling-up the production of nanosized SiO₂-particles in a double diffusion flame aerosol reactor // *Journal of Nanoparticle Research*. – 1999. – V. 1, №4. – P. 467-477.

-
182. Основные свойства неорганических фторидов. // Справочник. - Под ред. Н.П. Галкина. – М: Атомиздат. – 1976. – 167 с.
183. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И. Синтез наноразмерного диоксида кремния в цепном плазмохимическом процессе // Химия высоких энергий, 2004, № 5, с.391-392.
184. Патент РФ № 2264888. Способ получения нанодисперсных порошков оксидов / Д.В. Пономарев, А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев. Заявлено 24.12.2003, Опубл. 27.11.2005. Бюл. № 33.
185. Пономарев Д.В. Исследование распределения наночастиц диоксида кремния по размерам в зависимости от режима плазмохимического синтеза // Труды X юбилейной международной научно-практ. конф. Современные техника и технологии. – Томск, Изд-во Томского политехн. ун-та, 2004, т.2 – С. 280-282.
186. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В. Неравновесный плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов титана и кремния // Горение и плазмохимия. – 2005. – Т. 3, №4. –С. 257 – 270.
187. Remnev G. and Pushkarev A. Chain plasmochemical synthesis of superdispersed silicon dioxide // Proceeding of 4th International symposium on pulsed power and plasma applications – Nagaoka, Japan, 2003, p. 180-184.
188. Барабанов В.Ф., Гончаров Г.Н., и др. Современные физические методы в геохимии: Учебник / Под ред. В.Ф. Барабанова –Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1990-391 с.
189. 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 // Journal of materials science. - 2004. – V.. 39. - P. 6743 – 6755.
190. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах – М.: Энергоатомиздат, 1984 –224 с.
191. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. и др. Неравновесный плазмохимический синтез нанодисперсных оксидов металлов //Химия высоких энергий, 2006- т. 40, - № 2. - с. 134-140.
192. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ – М.: Изд-во МГУ, 1976 – 160 с.
193. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. – М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
194. Пономарев Д.В., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е. Исследование морфологии и фазового состава нанодисперсных оксидов TiO_2 и $x \cdot \text{TiO}_2 + y \cdot \text{SiO}_2$, полученных методом неравновесного плазмохимического синтеза. // Известия Томского политех. универ. -2005, т. 308 - №1, с. 103 - 106.

-
195. Ingo G.M., Riccucci C., Bultrini G. et al. Thermal and microchemical characterization of sol-gel SiO₂, TiO₂ AND xSiO₂-(1-x)TiO₂ ceramic materials // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2001. – V. 66. – P. 37-46.
196. Machida M., Norimoto K., Watanabe T. et al. The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst // Journal of Materials Science. – 1999. – V. 34. – P. 2569 – 2574.
197. Kwon Y.-G., Choi Se-Y., Kang E.-S. et al. Ambient-dried silica aerogel doped with TiO₂ powder for thermal insulation // Journal of Materials Science. – 2000. – V. 35, № 24. – P. 6075-6079.
198. Takahiro G., Takayuki K., Yoshimoto A. Crystallization behavior of SiO₂-TiO₂ ceramics derived from titanosiloxanes on pyrolysis // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1998. – V. 13, № 1-3. – P. 975-979.
199. Ahn W.S., Kang K.K., Kim K.Y. Synthesis of TS-1 by microwave heating of template-impregnated SiO₂-TiO₂ xerogels // Catalysis Letters. – 2001. – V. 72, № 3-4. – P. 229-232.
200. 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.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. – 288 с.
201. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Пономарев Д.В., Ежов В.В., Гончаров Д.В. Использование импульсных электронных пучков в плазмохимии // Известия Томского политех. универ. - 2006- т. 309, - № 2. - с. 103-108.