

02:04

Анализ возможности создания ультрафиолетовых излучателей на молекулах этанола

© Д.С. Левко, А.Н. Цымбалюк

Israel Institute of Technology, Technion, Haifa, Israel
Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля, Луганск,
Украина
E-mail: dima.levko@gmail.com

Поступило в Редакцию 18 октября 2012 г.

Впервые теоретически анализируется возможность создания ультрафиолетовых излучателей на гидроксильных радикалах, получаемых в тлеющем разряде, горящем на смеси паров этанола и воды. Показано, что в связи с необратимой диссоциацией молекул этанола и образованием устойчивых углеводов, имеющих более высокие значения энергии диссоциации электронным ударом, такие лампы имеют ограниченный ресурс работы.

В последнее десятилетие исследованию низкотемпературной плазмы, содержащей пары воды, уделяется огромное внимание. Это связано с возможностью использования такой плазмы для стерилизации [1], биомедицинских приложений [2,3], очистки воды [4,5] и других целей. Значительное внимание уделяется исследованию источников спонтанного ультрафиолетового (УФ) излучения, которое были бы экологически безопаснее, нежели ртутьсодержащие лампы [6,7]. В основе последних лежит использование рабочих смесей на основе агрессивных молекул, что уменьшает срок службы излучателей до 1000 h.

Возможной альтернативой могут стать гидроксильные радикалы ОН, которые предлагается получать в тлеющих разрядах на парах воды. Например, в [8] было показано, что при определенных условиях светоотдача положительного столба разряда в смеси инертного газа с гидроксидом приближается к светоотдаче ртутного разряда. Наиболее интенсивные полосы излучения радикалов ОН соответствуют переходам $C \rightarrow A$ и $C \rightarrow X$, которые находятся в вакуумной УФ-области

спектра, а также УФ-переходу $A \rightarrow X$ с максимумом интенсивности в спектральной области 306–325 nm.

В [9] было предложено получать ОН в тлеющем разряде на парах воды либо на смеси паров этанола и воды. Использование этанола приводит к тому, что помимо ОН в УФ-области излучают радикалы СН и молекулы СО. Было показано, что мощность УФ-излучения ламп на основе паров воды при давлении 1 Torr составляет 75 mW, а ламп на основе смеси паров этанола (96%) и воды (4%) — 60 mW при полной мощности, вкладываемой в разряд, ≈ 27 W. В экспериментальной установке [9] разряд поджигался и горел в импульсно-периодическом режиме в кварцевой трубке с внутренним радиусом 0.6 cm и длиной промежутка между электродами 20 cm. Типичная длительность разрядных импульсов составляла $\approx 0.5 \mu\text{s}$ с частотой чередования 5 kGz.

Целью работы являются исследования плазменной кинетики в условиях, соответствующих экспериментальным данным, представленным в [9], и теоретический анализ возможности создания УФ-излучателей, работающих на молекулах этанола.

Для численного моделирования кинетики, протекающей в импульсе разряда на смеси паров этанола (96%) и воды (4%) при давлении 1 Torr, численно решалась система кинетических уравнений:

$$\frac{dN_i}{dt} = S_{ei} + \sum_j k_{ij}N_j + \sum_{j,l} k_{ijk}N_jN_l + \dots, \quad (1)$$

где N_i , N_j , N_m и N_l — концентрации молекул и радикалов, k_{ij} , k_{iml} — константы скоростей химических процессов с участием i -й компоненты. Величины S_{ei} есть скорости электронно-молекулярных процессов, зависящие от мощности, вкладываемой в разряд, функции распределения электронов по энергиям (РФЭЭ) и сечений упругих и неупругих электронно-молекулярных процессов [10]. На интервале между последовательными разрядами скорости S_{ei} приравнялись нулю, и решалась система (1) только с учетом химических превращений, описываемых вторым и третьим слагаемыми.

В модели были сделаны следующие предположения: 1. Электрическая мощность, вводимая в разряд, усреднялась по всему объему, занимаемому разрядом. Последний был равен объему цилиндра с радиусом 0.6 cm (радиус кварцевой трубки) и высотой 20 cm (расстояние между электродами). 2. Электрическое поле в разряде было однородным и

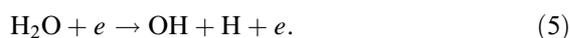
не менялось с течением времени. Поле пробоя было принято равным полю пробоя паров воды [3] при данной температуре и давлении. При давлении 1 Торг оно составляло ≈ 40 В/см. 3. Плазма в области разряда однородна. 4. Температура газа оставалась постоянной и равной 300 К.

При решении системы (1) был выбран кинетический механизм [11], состоящий из 30 компонентов газовой смеси и 173 реакций (130 химических и 43 электронно-молекулярных реакций). В этом механизме в качестве третьего тела, участвующего в реакциях диссоциации и рекомбинации, были выбраны молекулы этанола и воды с учетом соответствующих поправок. Для определения ФРЭЭ в начале каждого импульса численно решалось кинетическое уравнение Больцмана в двухчленном приближении с учетом реакций диссоциации и ионизации этанола и воды, а также возбуждения электронно-колебательных и вращательных уровней H_2O [10].

В работе рассматривались три основных канала диссоциации этанола электронным ударом:



и канал диссоциации воды:



Энергия диссоциации H_2O (7 eV) меньше энергии диссоциации этанола (> 7.4 eV). Однако, поскольку концентрация $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ существенно превосходит концентрацию H_2O , главным источником гидроксильного радикала является процесс (2). Кроме того, среди процессов ионизации наименьший порог имеет реакция (4). Поэтому этот процесс протекает с наивысшей скоростью.

Обратимость работы лампы на смеси этанола и воды должны обеспечивать реакции рекомбинации, приводящие к восстановлению молекул исходных веществ. Эти реакции оказывают главное влияние на концентрации атомов и радикалов между последовательными разрядами, когда наработка последних в реакциях электронно-молекулярной диссоциации прекращается. Взаимодействие активных C_2H_5 и OH ,

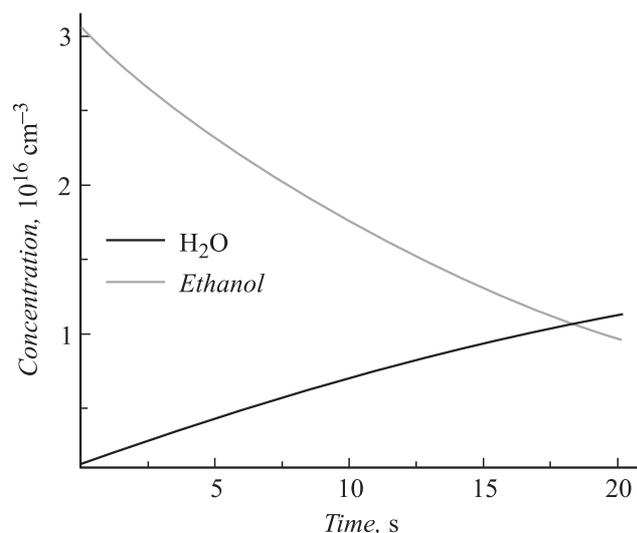


Рис. 1. Динамика концентрации паров этанола и воды.

CH_2OH и CH_3 должно восстанавливать молекулы этанола, а взаимодействие H и OH должно восстанавливать молекулы воды. Тем не менее, как показали результаты моделирования, указанные реакции рекомбинации не приводят к полному восстановлению $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

На рис. 1 показано, что концентрация этанола уменьшается с течением времени, а концентрация воды, наоборот, увеличивается. Это связано с тем, что активные радикалы, образующиеся непосредственно при диссоциации этанола в (2)–(4), реагируют друг с другом, приводя к образованию устойчивых углеводородов CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 и др. Энергии диссоциации большинства таких молекул превосходят энергии диссоциации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [10]. Поэтому концентрации C_2H_5 , CH_2OH и CH_3 уменьшаются от импульса к импульсу. Это приводит к тому, что скорость реакции рекомбинации между H и OH , в которой образуется H_2O , выше скорости рекомбинации между C_2H_5 и OH , в которой образуется этанол. Поскольку H и OH также генерируются из этанола, их рекомбинация между собой и другими углеводородными радикалами приводит к необратимой конверсии $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в легкие углеводороды и воду.

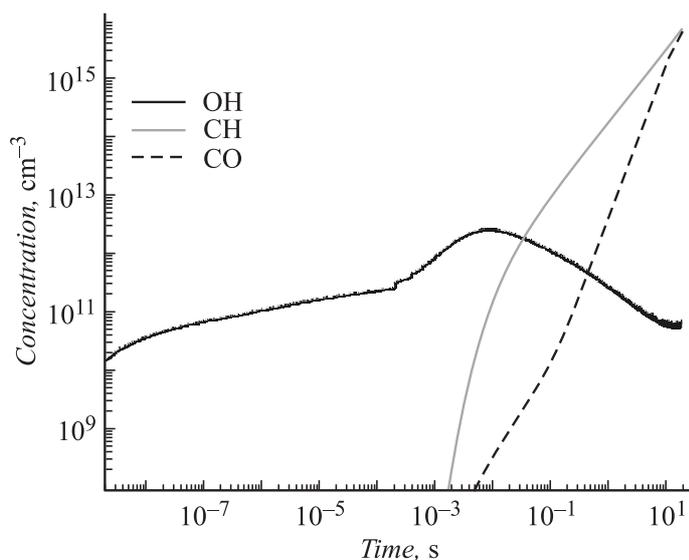


Рис. 2. Динамика концентраций CO, CH и OH.

Важно отметить, что молекулы этанола и воды содержат по одному атому кислорода. Поэтому, если бы не происходило образование CO и CO₂, весь этанол должен был бы полностью конвертироваться в воду. Однако это не достижимо из-за образования оксидов углерода. В связи с этим выглядит экономически невыгодным использование C₂H₅OH для получения гидроксильных радикалов OH, которые могут быть получены при тлеющем разряде на парах чистой воды.

На рис. 2 представлена динамика концентраций компонентов, излучающих в УФ-области. Результаты моделирования показали, что концентрация OH увеличивается во время разрядного импульса и уменьшается между последовательными импульсами. Также было получено, что, начиная с 18 s, главным источником OH становится диссоциация H₂O (5). Далее, предполагая, что все радикалы OH находятся в возбужденном состоянии, приводящем к излучению на длине волны 306.7 nm, можно оценить мощность излучения как 80 mW. Это значение находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (60 mW).

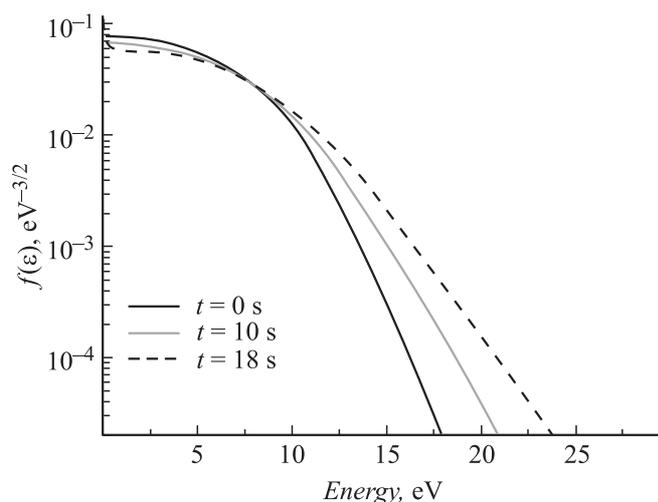


Рис. 3. Функция распределения электронов по энергиям в различные моменты времени.

Увеличение концентрации H_2O с течением времени приводит к существенному изменению ФРЭЭ. На рис. 3 показаны ФРЭЭ в различные моменты времени. Видно, что увеличение доли паров воды в смеси приводит к увеличению количества электронов с энергиями, превышающими 10 eV. Это связано с тем, что порог ионизации H_2O (13.5 eV, [12]) больше порога ионизации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10.25 eV [13]), а сечение ионизации в максимуме H_2O ($\approx 1.31 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$) ниже сечения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\approx 1.6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$). Такое поведение ФРЭЭ приводит к увеличению скоростей электронно-молекулярных реакций.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что ультрафиолетовые лампы, работающие на смеси паров этанола и воды, имеют ограниченный ресурс работы. Это связано с необратимой диссоциацией этанола и образованием устойчивых углеводородов, имеющих более высокие энергии диссоциации электронным ударом. Также показано, что с течением времени этанол конвертируется в воду, поэтому основным источником радикалов OH становится H_2O , а не $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В связи с этим создание ламп, работающих на исследованной смеси, выглядит нецелесообразным.

Список литературы

- [1] *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. New York: Wiley, 2005. 572 p.
- [2] *Stalder K.R., McMillen D.F., Woloszko J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 1728.
- [3] *Fridman A.* Plasma Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 978 p.
- [4] *Malik M.A., Ghaffar A., Malik S.A.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. V. 10. P. 82.
- [5] *Locke B.R., Sato M., Sunka P., Hoffmann M.R., Chang J.S.* // Indust. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. P. 882.
- [6] *Shuaibov A.K., Shevera I.V., General A.A.* // J. Appl. Spectrosc. 2006. V. 73. P. 932.
- [7] *Kirkpatrick M.J., Dodet B., Odic E.* // Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. 2007. V. 1. P. 96.
- [8] *Вуль А.Я., Кудалов С.В., Миленин В.М.* и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 8. С. 62.
- [9] *Генерал А.А., Кельман В.А., Жменяк Ю.В., Шпенник Ю.О.* // Приборы и техника эксперимента. 2010. № 4. С. 98–101.
- [10] *Левко Д.С., Цымбалюк А.Н., Щедрин А.И.* // Физика плазмы. 2012. Т. 38. С. 1–10.
- [11] *Levko D., Shchedrin A., Chernyak V., Olszewski S., Nedybaliuk O.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. P. 145 206.
- [12] *Itikawa Y., Mason N.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. P. 1.
- [13] *Rejoub R., Morton C.D., Lindsay B.G., Stebbings R.F.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 1756–1760.