

04; 09

© 1993

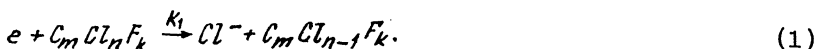
ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ
ФТОРХЛОРУГЛЕРОДОВ В ВОЗДУХЕ ИМПУЛЬСНЫМ
ОБЪЕМНЫМ РАЗРЯДОМ

Ю.Ф. Колесниченко, Д.В. Хмара

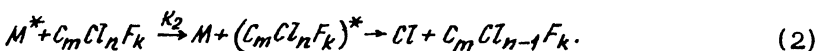
Разряды в газовых средах, содержащих примеси фторхлоруглеродов (ФХУ), привлекают последнее время повышенное внимание исследователей. Интерес особенно возрос в связи с недавно высказанной идеей о возможности использования СВЧ разряда для очистки атмосферы от примесей ФХУ, разрушающих озоновый слой [1].

В настоящей работе путем численного моделирования исследовалась сравнительная эффективность двух механизмов разрушения ФХУ в распадающейся плазме объемного СВЧ пробоя в воздухе. Рассмотрены следующие механизмы.

Механизм, основанный на протекании реакций диссоциативного прилипания электронов к молекулам ФХУ [1] (далее – механизм ДП):



Механизм, обусловленный возбуждением молекул ФХУ на уровень автодиссоциации при энергообменных столкновениях с нейтральными частицами (далее – механизм АД):



Разрушение ФХУ рассматривалось на примере молекул CCl_4 и CF_2Cl_2 . Каждое из этих соединений типично для одной из двух групп ФХУ. Для CCl_4 , $C_2F_3Cl_3$ и других (группа I) реакция (1) протекает весьма интенсивно ($K_1 = \sim 10^{-7}$ см³/с для тепловых энергий электронов [2], энергия диссоциации $CCl_4 \rightarrow CCl_3 + Cl$ составляет 3.1 эВ [3]); для CF_2Cl_2 , $C_2F_4Cl_2$ и других (группа II) эта реакция протекает „умеренно“ (K_1 в тех же условиях $\sim 10^{-10}$ – 10^{-9} см³/с [2], энергия диссоциации $CF_2Cl_2 \rightarrow CF_2Cl + Cl$ – 3.4 эВ [3]).

При проведении моделирования предполагалось следующее.

1. Среда представляет собой сухой воздух (78% N_2 и 22% O_2) с концентрацией молекул $N = 10^{19}$ см⁻³ при температуре 300 К с добавками ФХУ с относительной концентрацией $\eta = 10^{-9}$ – 10^{-3} .

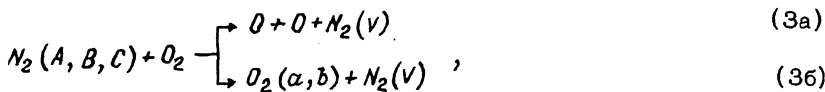
2. Пробой осуществляется СВЧ импульсом с приведенным электрическим полем $E/N = 130$ – 200 Тд и длительностью, необходи-

мой для наработки концентрации электронов $n_e \approx 10^{13}$ см⁻³. По окончании импульса пробоя температура электронов равна тепловой.

При проведении моделирования прежде всего проводился расчет наработки ионов, атомов, возбужденных частиц в импульсе пробоя. Стадия пробоя описывалась системой уравнений, включающей уравнения баланса электронов и их энергии, ионов N_2^+ , O_2^+ , N_4^+ , O_4^+ , O_2^- , Cl^- ; атомов N , O ; электронных состояний $N_2(A)$, $N_2(B)$, $N_2(C)$, $N_2(\alpha)$, $O_2(\alpha)$, $O_2(\beta)$ (здесь и далее $N_2(A) = N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B) = N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C) = N_2(C^3\Pi_u)$, $N_2(\alpha) = N_2(\alpha^1\Sigma_u^-)$, $O_2(\alpha) = O_2(\alpha^1\Delta_g)$, $O_2(\beta) = O_2(\beta^1\Sigma_g^+)$); колебательных состояний $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, $v = 1-8$). Константы скорости реакций столкновений электрон-нейтрал определялись из расчета по функции распределения электронов по энергиям (ФРЭ) [4]. При расчете ФРЭ наборы сечений столкновений электрон-нейтрал для CCl_4 и CF_2Cl_2 брались из [5]. Полученные на стадии пробоя результаты по наработке атомов, заряженных и возбужденных частиц в дальнейшем принимались как начальные условия распадающейся плазмы.

Механизм ДП исследовался в двух предположениях: а) гибель электронов происходит только в результате электрон-ионной рекомбинации; б) к электрон-ионной рекомбинации добавляется реакция трехтельного прилипания электронов к молекулам O_2 . В первом случае механизм описывался системой уравнений баланса электронов и тяжелых частиц: NO , O_3 , $C_mCl_nF_k$, N , O , $N_2(A)$, $N_2(B)$, $N_2(C)$, $N_2(\alpha)$, $O_2(\alpha)$, $O_2(\beta)$, N_2^+ , O_2^+ , O_3^+ , N_4^+ , O_4^+ , Cl^- , для которых протекают реакции рекомбинации электронов на ионах, дезактивации электронно-возбужденных частиц, ассоциативной ионизации, энергообмена, конверсии ионов. Во втором случае эта система дополнялась реакцией трехтельного прилипания электронов с образованием иона O_2^- , а также реакциями ион-ионной рекомбинации и реакциями отлипания электронов от иона O_2^- при столкновениях с электронно-возбужденными частицами азота и кислорода.

В качестве одной из возможных реализаций механизма АД рассматривался процесс, где нейтральной частицей в реакции (2) является колебательно-возбужденная молекула азота $N_2(v)$. Такая реакция энергетически возможна при $\gamma \geq 11-15$ в зависимости от ФХУ, причем для уровней колебательного возбуждения $v \approx 11-15$ энергообмен является резонансным, что позволяет предположить высокую скорость протекания реакции (2) - в расчетах было принято $K_2 = 10^{-11}$ см³/с. Механизм АД описывался системой уравнений для концентраций колебательно-возбужденных молекул $N_2(v = 0 \div 30)$, а также NO , O_3 , $C_mCl_nF_k$, ClO , Cl , N , O , $N_2(A)$, $N_2(B)$, $N_2(C)$, $O_2(\alpha)$, $O_2(\beta)$, для которых учитывались реакции VV -обмена, VT -релаксации, заселения колебательных уровней в реакциях



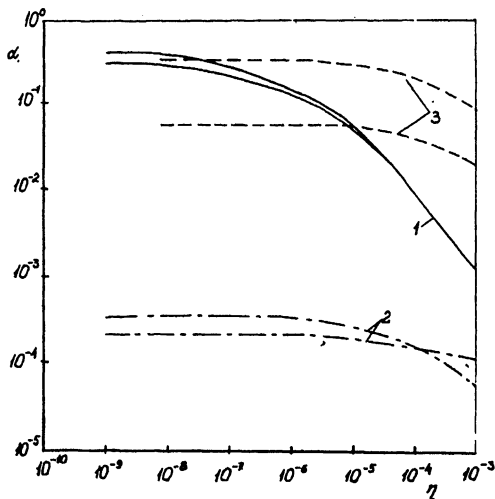


Рис. 1. Зависимости степени разложения α от удельного содержания γ ФХУ в воздухе 1 - CCl_4 , механизм ДП; 2 - CF_2Cl_2 , механизм ДП; 3 - CF_2Cl_2 и CCl_4 , механизм АД. Каждая пара линий показывает границы α при изменении E/N от 130 до 200 Тд.

деактивации колебательного возбуждения при окислении N_2 атомами O



и столкновениях с атомами N .

Результаты моделирования механизмов ДП и АД для одиночного импульса пробоя приведены на рис. 1, 2, где показаны зависимости от удельного содержания γ ФХУ для степени разложения α - отношения концентрации разрушенных молекул ФХУ к исходной (рис. 1) и энергетической цены разложения α - отношения энергозатрат в разряд к числу разрушенных молекул ФХУ (рис. 2).

Как видно из рисунков, эффективность механизма ДП сильно зависит от конкретного ФХУ. Энергетическая цена разложения по этому механизму снижается с ростом γ и достигает минимума ($\varepsilon \sim 1$ кэВ для группы I и $\varepsilon \sim 10-100$ кэВ для группы II), когда скорость прилипания электронов в реакции (1) превышает скорость их гибели в процессах рекомбинации. При дальнейшем росте γ реакция (1) начинает затягивать развитие пробоя, что приводит к росту энергозатрат в разряд и, следовательно, к возрастанию ε . Степень разложения ФХУ группы I снижается с $\alpha \approx 0.5$ до $\alpha \ll 0.01$ с увеличением γ с 10^{-9} до 10^{-3} , для группы II $\alpha \sim 10^{-4}$.

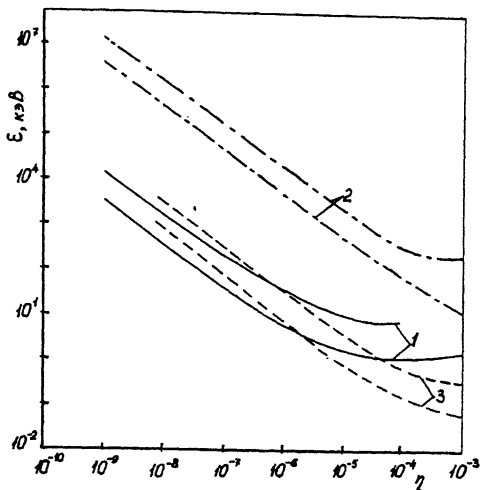


Рис. 2. Зависимости энергетической цены разложения \mathcal{E} от удельного содержания η ФХУ в воздухе. 1 - CCl_4 , механизм ДП; 2 - CF_2Cl_2 , механизм ДП; 3 - CF_2Cl_2 и CCl_4 механизм АД. Каждая пара линий показывает границы \mathcal{E} при изменении E/N от 130 до 200 Тд.

Отметим, что при малых η ($\sim 10^{-9}$) имеется слабая зависимость \mathcal{E} от начальной концентрации электронов. Так, уменьшение n_e с 10^{13} до 10^{12} см $^{-3}$ снижает \mathcal{E} примерно в два раза, однако α при этом уменьшается на порядок.

Эффективность механизма АД в гораздо меньшей степени зависит от ФХУ. Так же как в случае ДП, энергетическая цена разложения снижается с ростом η и составляет в минимуме $\mathcal{E} \approx 60-180$ эВ ($\alpha \approx 0.04-0.1$) для обеих групп ФХУ. Рост энергозатрат в разряд (т.е. увеличение числа возбужденных молекул) с возрастанием η „работает“ на разложение ФХУ в реакциях (3b). Однако одновременная наработка атомарного кислорода, происходящая как на стадии разряда, так и в послеразрядный период, препятствует разложению ФХУ (см. (3a) (4)). Эти противоречивые тенденции и ограничивают снизу минимальную энергетическую цену механизма АД в той его реализации, которая рассмотрена в настоящей работе.

С дальнейшим увеличением η возрастает доля энергии, идущая на колебательное возбуждение молекул ФХУ при неупругих столкновениях с электронами. В этом случае передача возбуждения на уровень автодиссоциации возможна в процессах IV-обмена при столкновениях молекул ФХУ между собой.

Результаты моделирования двух механизмов разложения ФХУ одиночным пробойным импульсом позволяют сделать следующие выводы.

1. Энергетическая цена разложения ФХУ, рассеянных в атмосфере ($\gamma \sim 10^{-9}$), для обоих рассмотренных механизмов чрезвычайно высока, более 1 МэВ на молекулу. При этом степень разложения в механизме ДП выше, чем в механизме АД.

2. При более высоком содержании ФХУ ($\gamma \sim 10^{-4} - 10^{-3}$), что соответствует случаю локальной очистки - в производственных циклах, промышленных выбросах - механизм АД позволяет снизить энергетическую цену до ~ 100 эВ при степени разложения 4 - 10%. Степень разложения может быть увеличена при многократном пробое: например, снижение содержания ФХУ на порядок (от исходного 10^{-3}) достигается за 20 импульсов пробоя при $E/N = 150$ Тд с энергетической ценой 250 эВ для CCl_4 и 150 эВ для CF_2Cl_2 .

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] А с к а р ь я н Г.А., Б а т а н о в Г.М., Б а р х у д а р о в А.Э. и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 55. В. 9. С. 500-504; Физика плазмы. 1992. Т. 18. В. 9 С. 1198-1210.
- [2] C h r i s t o p h o r o u L.G. In: Electrical Breakdown and Discharges in Gases, New York, Plenum Press, 1983. P. 133-176.
- [3] Г у р в и ч Л.В., В е й ц И.В., М е д в е д е в В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочн. изд. Т. 2, кн. 1, 2, М.: Наука, 1979.
- [4] N i g h a n W.L. // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. N 5. P. 1989.
- [5] H a y a s h i M. In: Proc. IV Swarm Sem. and Inelastic Electron-Molecule Collisions Symp., Springer-Verlag, 1985. P. 167-187.

Московский
радиотехнический институт РАН

Поступило в Редакцию
19 апреля 1993 г.