

03:04

Кинетические особенности перераспределения компонентов газовой фазы при искровом разряде

© А.М. Орлов, И.О. Явтушенко, Д.С. Боднарский

Ульяновский государственный университет
E-mail: OrlovAM@ulsu.ru, yavigor@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 июля 2011 г.

На основе анализа изменения состава газовой фазы в замкнутом объеме в процессе искрового разряда определены доминирующие параметры, контролирующие темп плазменных преобразований при различных условиях возбуждения искровых вспышек. Выявлена контролирующая роль диффузионных затруднений при доставке исходных компонентов в область протекания плазмохимических реакций и отводе конечных продуктов в свободный объем ячейки. Рассчитаны константы скоростей реакций при различных значениях питающего напряжения. Вычислены изменения парциальных давлений исходных и нарабатываемых компонентов газовой фазы в процессе 5-часового искрового разряда.

Плазменный разряд в газовой атмосфере способствует много комбинационному возбуждению и ионизации атомов, молекул и ионов [1]. Образующиеся при этом новые устойчивые молекулы и молекулярные ионы [2] существенно изменяют внутренние параметры и общий характер развития процессов ионизации. Наглядным проявлением этого может служить неустойчивость объемного разряда в отпаянных CO₂-лазерах, где благодаря накоплению продуктов плазменных реакций объемный разряд трансформируется в искровой [3].

Электрический разряд в замкнутом объеме широко применяется на практике в качестве детектирующих и контрольно-измерительных приборов [4,5]. Но, несмотря на практическую значимость, многие аспекты рассматриваемых явлений остаются невыясненными. К их числу прежде всего относятся кинетические особенности искрового разряда, реализуемые в многокомпонентной газовой фазе. Более пристального внимания требует исследование многоступенчатости плазмохимических

реакций и механизм трансформации исходных компонентов газовой фазы в конечные продукты реакций. Не изучено влияние обменных процессов в межэлектродном пространстве на скорость плазменных преобразований. Тем не менее, ответ на эти и многие другие вопросы можно получить на основе анализа давления P , питающего напряжения блока питания U_c , подаваемого на клеммы конденсатора, и частоты искрового разряда f , контролируемых на всем протяжении плазменного разряда и отражающих ход происходящих преобразований. Такая информация, по нашим данным, практически отсутствует. Полагаем, ниже представленные результаты дают ответ на многие поставленные здесь вопросы.

Используемая в опытах установка и методика проведения исследований подробно описаны в [6]. Дополняющим фактором служит лишь способ обновления воздушной атмосферы ячейки с помощью дополнительного трехпозиционного крана (ячейка-вакуумный насос (~ 0.1 Па) — воздушная атмосфера) в режиме консервации электронов. Это гарантировало строгую фиксацию первично установленного зазора H во всех последующих опытах со своими значениями U_c .

Была выполнена серия 5-часовых опытов, в которой варьировалось лишь напряжение питания $U_c = 7.53\text{--}10.5$ kV при неизменном межэлектродном зазоре $H = 1.51$ mm. Для идентификации разрядных характеристик блока конденсаторов (в дальнейшем „конденсатор“), определяемых временем релаксации $\tau = RC$, в RC -цепи любой серии опытов использовались одни и те же значения $R = 9.7$ M Ω и $C = 0.075$ μ F. Измерение давления $\Delta P(t) = P_0 - P(t)$ осуществлялось относительно стартового атмосферного давления P_0 в ячейке.

Основные результаты этих исследований представлены на рис. 1. Видно, что наиболее медленная переработка компонентов происходит при $U_c = 7.53\text{--}7.87$ kV (кривые 1 и 2 рис. 1). Серия последующих кривых, расположенных ниже, относится к более высоким значениям U_c . Отличительной их особенностью являются практически одинаковые значения давлений ΔP на начальных и конечных этапах плазменной обработки, хотя скорости контролируемых преобразований, оцениваемых по углу наклона кривых на любом временном этапе t , всегда уменьшались с увеличением U_c .

Подобное изменение давления оказалось неожиданным, поскольку падение результативности процесса с усилением воздействующего параметра представляется неестественным. Тем не менее эта стран-

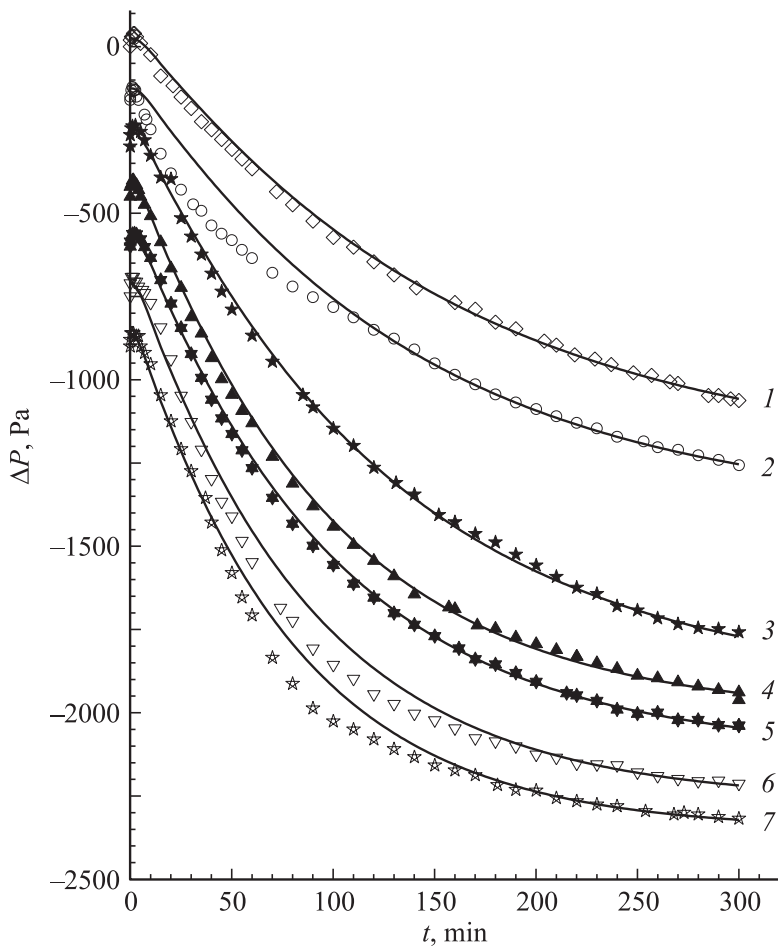


Рис. 1. Влияние искрового разряда на изменение давления в закрытой емкости. Все кривые смещены по оси ординат на величину $\Delta P_i = 150 \cdot (1 - i)$ Па, где i — номер соответствующей кривой. Точки — эксперимент, линии — результат уточненного (8) расчета $\Delta P(t)$, выполненного в соответствии с [6]. 1 — $U_c = 7.87$; 2 — 7.53; 3 — 10.5; 4 — 9.90; 5 — 9.23; 6 — 8.72; 7 — 8.19 kV.

Таблица 1. Сводная таблица экспериментальных и расчетных данных

№ кривых рис. 1	Напряжение, kV		Экспериментальные значения \bar{f}_i , Hz			Изменение давления, Pa					
	U_c	U_b	100 min	200 min	300 min	$-\Delta P$ в ячейке			$-\Delta P_i$ в результате единичного разряда, 10^{-3}		
						100 min	200 min	300 min	100 min	200 min	300 min
1	7.53	7.51	2.50	2.35	2.25	631.5	938.0	1106.4	41.8	33.3	27.3
2	7.87	7.82	3.17	2.84	2.69	572.9	884.3	1062.6	30.1	25.4	21.9
3	8.19	7.60	6.00	5.50	5.20	1126.0	1333.6	1417.8	31.0	20.2	15.1
4	8.72	7.92	6.31	5.96	5.74	1106.3	1375.5	1463.6	29.2	19.2	14.2
5	9.23	8.35	6.18	5.98	5.86	956.4	1306.8	1438.9	25.8	18.2	13.6
6	9.90	8.54	7.23	7.04	6.92	991.0	1343.4	1488.3	22.8	15.9	11.9
7	10.50	8.35	8.45	8.51	8.66	846.8	1257.9	1458.6	16.7	12.3	9.4

Погрешность среднеарифметического значения \bar{f}_i в пределах одного опыта не превышает 21%, что предопределяет колебания U_b .
Погрешность измерения частоты не превышает 3%.

ность находит более наглядное подтверждение при сравнении производительности единичных разрядов всего исследуемого диапазона U_c . В таблице приведены численные значения изменяющегося давления $\Delta P_i = \Delta P / (\bar{f}t)$ после каждого разрядного импульса. Оценка проводилась по усредненной частоте \bar{f} , всегда возрастающей с увеличением U_c .

Полученный результат противоречит логике. Казалось бы, при высокой частоте разряда наработка новых компонентов должна проходить интенсивно, чем при меньшей f . Ведь в шнуре искрового разряда температура достигает очень высоких значений ($\sim 14000^\circ\text{C}$), обеспечивающих наивысшую степень ионизации локализованных здесь газовых компонентов. Именно поэтому все преобразования проходят только в шнуре искрового разряда, геометрический объем V_i которого является важнейшим параметром в скорости плазменной переработки исходных компонентов газовой фазы: $dn/dt = K f V_i \text{ mol/s}$, где K — некоторая постоянная. Произведение $fV_i = \pi r_i^2 (H_i f_i)$ является здесь определяющим и позволяет судить об эффективности каждой вспышки. При численном определении этого произведения основную трудность представляет оценка объема плазменного шнура, где при легко и точно фиксируемых H_i и f_i идентификация радиуса искрового разряда r_i сопряжена с большими трудностями. Одна из них — очевидная зависимость r_i от напряжения пробоя U_b . Проанализируем это более подробно, оперируя известными уравнениями для U_b и падения напряжения в объеме плазменного шнура $U_{pl} = IR_{pl}$:

$$U_b = E_b H, \quad (1)$$

$$U_{pl} = I \rho \frac{H}{\pi r^2}, \quad (2)$$

где ρ и r — удельное сопротивление и радиус плазменного шнура, I — ток искрового разряда.

Численное значение I в шнуре искрового разряда приближенно может быть оценено по уравнению:

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{C U_b}{10^{-7}}, \quad (3)$$

где $t \approx 10^{-7} \text{ s}$ — время разрядки конденсатора [7].

Комбинируя (2) и (3), получим

$$U_{pl} = 10^7 \cdot CU_b \left(\rho \frac{H}{\pi r^2} \right), \quad (4)$$

откуда

$$r = \sqrt{10^7 \cdot \frac{C\rho}{\pi} H \frac{U_b}{U_{pl}}} = H \sqrt{10^7 \cdot \frac{E_b C \rho}{\pi U_{pl}}} = U_b \sqrt{10^7 \cdot \frac{C\rho}{\pi E_b U_{pl}}}. \quad (5)$$

В этом уравнении удельное сопротивление плазменного шнура может быть оценено теоретически [8], а U_b и E_b — по контролируемым параметрам искрового разряда, подчиняющегося уравнению

$$U_b = U_c \left(1 - e^{-1/(f \cdot \tau)} \right). \quad (6)$$

Здесь время достижения напряжения пробоя U_b определяется фиксируемой частотой искрового разряда $f = 1/t_i$, а $\tau = RC = 0.07275$ s — время релаксации RC -цепи.

Для режимов опыта (рис. 1) кривая зарядки конденсатора, описываемая классическим уравнением

$$U = U_c \left(1 - e^{-1/\tau} \right), \quad (7)$$

представлена рис. 2. Очевидно, разряд конденсатора возникает тогда, когда напряжение на электродах достигает одного и того же значения U_b , достаточного для пробоя установленного промежутка $H = 1.51$ mm и, в отличие от разряда над жидкой поверхностью [9], не зависит от питающего конденсатор напряжения U_c . Но из-за возрастающей кривизны начальных участков кривых с ростом U_c время достижения пробивного напряжения U_b сокращается (на рис. 2 $t_1 < t_2 < t_3$). Соответствующим образом трансформируется и частота искровых вспышек $f = 1/t_i$ (табл. 1), хотя переносимый каждым разрядом электрический заряд $Q = CU_b$ и энергия $W = CU_b^2/2$ остаются постоянными. Численные значения пробивных напряжений U_b , как и пробивных напряженностей электрического поля $E_b = U_b/H$, легко оцениваются по (6) с учетом экспериментальных значений f и U_c .

К сожалению, из-за неопределенности U_{pl} в уравнении (5) нам не удалось провести численной оценки радиуса плазменного шнура

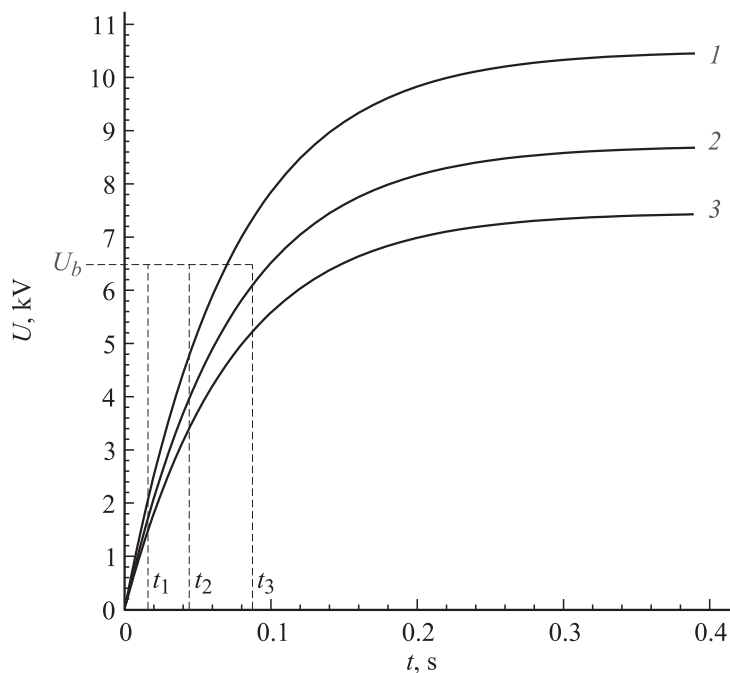


Рис. 2. Графическая иллюстрация уравнения (7) при фиксированных $H = U_b/E_b = 1.51$ мм и $C = 0.0075$ μ F, демонстрирующая влияние $U_c = 10.5$ кВ (кривая 1), 8.72 (2) и 7.53 (3) на частоту искровых разрядов f .

при искровом разряде. Поэтому мы вынуждены опираться на грубо приближенное его значение. Для аналогичного межэлектродного зазора H , по данным [10], r может составлять 0.5–1 мм. Авторы работы не указывают зависимость этого параметра от мощности искрового разряда. Тем не менее неизменность C , H , Q и U_b при любых U_c гарантирует постоянство U_{pl} в плазме искрового разряда, следовательно и радиус шнура r (5). Так что все опыты по рис. 1 в расчете на один импульс должны бы характеризоваться одним и тем же значением ΔP_i . Эксперимент же дает совершенно иной результат (табл. 1). Так, каждая вспышка на любом этапе плазменной обработки тем больше снижает давление ΔP_i в ячейке, чем больше f и U_c .

Причина этому может быть одна: система испытывает транспортные затруднения при доставке исходных компонентов в область протекания плазмохимической реакции и отвода конечных продуктов в свободный объем ячейки. Градиент концентраций, вовлеченных в процесс компонентов, направлен перпендикулярно плазменному шнуру. При этом в ядре искрового разряда концентрация исходных компонентов на старте очередной вспышки всегда оказывается значительно ниже, а конечных продуктов — несравненно выше концентраций соответствующих компонентов основного объема рабочей ячейки. Так что эффективность плазмохимических преобразований оказывается тем меньше, чем больше f .

Используя математический аппарат оценки кинетики плазмохимических преобразований [6], мы рассчитали константы скоростей реакций для всех вариантов, используемых U_c (табл. 2). Представленные здесь результаты расчетов уточнены введением дополнительного уравнения

$$\Delta P(t) = \frac{Rn(t)}{V}T(t) - P_0. \quad (8)$$

учитывающего температурные изменения в ячейке при непрерывном воздействии искровых разрядов. Численные значения соответствующих коэффициентов, определяющих $\Delta T(t)$, представлены в правой колонке табл. 2. Введение дополнительного уравнения позволило значительно лучше согласовать теоретические расчеты с экспериментом (рис. 1), подтвердив природу возникновения локальных максимумов на кривых $\Delta P(t)$.

Графическая иллюстрация проведенных расчетов представлена соответствующими линиями (рис. 1), наложенными на точки, отражающие эксперимент. Хорошее согласие экспериментальных и расчетных изменений ΔP на протяжении всего 5-часового воздействия плазмы получено при конкретных значениях k_i и соответствующих порядках реакций, представленных в табл. 2.

Результатирующее ΔP , устанавливаемое в ячейке на различных временных этапах (рис. 1), определяется суммой парциальных давлений всех исходных и наработанных компонентов в шнуре искрового разряда. О динамике их перераспределения можно судить по соответствующим кривым рис. 3.

Доминирующая роль кислорода, предопределяющего протекание двух из трех реализуемых реакций [6], очевидна, поскольку этап

Таблица 2. Численные значения k_i для различных U_c

№	Напряжение блока питания U_c , kV	Константы скорости химических реакций		Численные значения коэффициентов в уравнении $T = \xi - r^* u^t$		
		k_1 , 10^{-6} mol/s	k_2 , 10^{-9} mol/s	ξ	r	u
1	7.53	4.5	0.96	293.92698	0.25443	0.9999
2	7.87	4	0.85	293.92698		
3	8.19	7.7	1.92	293.96698		
4	8.72	7.0	1.825	293.96698		
5	9.23	6.2	1.62	293.96698		
6	9.9	6.3	1.695	293.96698		
7	10.5	4.8	1.35	293.98698		

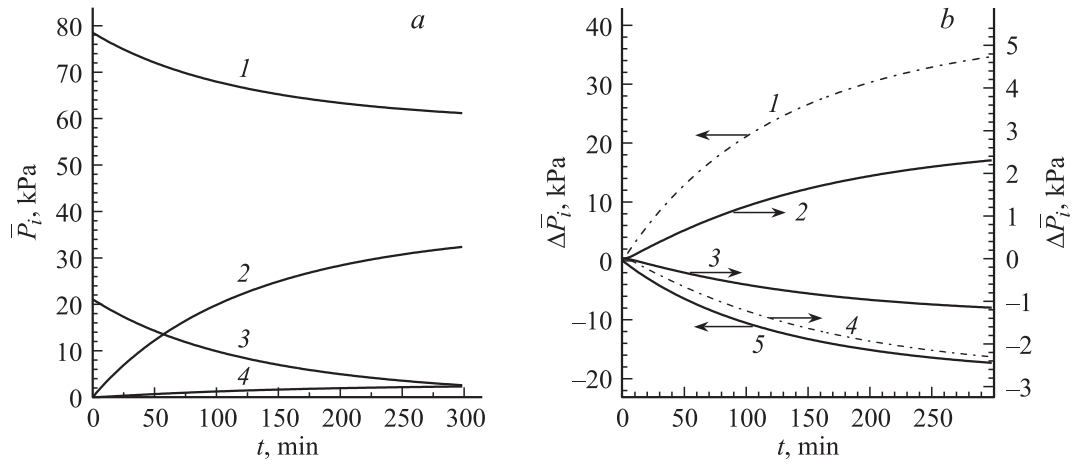


Рис. 3. Характер изменения парциальных давлений компонентов газовой фазы в процессе 5-часового плазменного разряда. Данные соответствуют кривой 1 рис. 1 ($U_c = 7.87$ kV). *a* — изменение парциального давления \bar{P}_i компонентов газовой фазы (1 — N_2 , 2 — NO, 3 — O_2 , 4 — NO_2); *b* — весовая доля парциальных давлений компонентов конкретизированных реакций (9)–(11) в общем балансе изменения парциальных давлений (1 — NO по (1), 2 — NO_2 по (2), 3 — O_2 по (2), 4 — NO по (2), 5 — O_2 и N_2 по (1)), представленных соответствующими кривыми рис. 3, *a*.

эффективного воздействия плазмы на преобразующие процессы



завершается с полным удалением O_2 по маршрутам (9) и (10). Однако в условиях проводимого опыта после 5-часового искрового разряда выжигается 90.24% атмосферного кислорода. Так что на завершающем этапе плазменного воздействия атмосфера ячейки представлена 61.54% N_2 , 33.71% NO , 2.42% NO_2 и 2.08% O_2 (в исходном состоянии 78.09% N_2 и 20.95% O_2). Для всего исследуемого диапазона U_c присутствие N_2O_4 расчетами не подтверждается. Более того, результат оказывается не чувствительным к k_3 . Так что искровой разряд не способствует наработке этого компонента.

Рис. 3,а дает лишь интегральную характеристику парциальных изменений того или другого компонента. Между тем особый интерес представляет динамика плазменной переработки составляющих газовой фазы по каждому маршруту, что позволяет оценить весовую долю компонентов любой реакции в общем балансе изменения давления. Результаты этих расчетов представлены на рис. 3,б. Видно, что связывание O_2 в условиях искрового разряда в основном обеспечивается первым маршрутом, описываемым уравнением (9).

И в заключение отметим, что представленные в табл. 2 константы скоростей химических реакций не одинаковы, но по порядку величин соответствуют ранее найденным в работе [6]. Установленная здесь неоднозначность k_i относительно U_c , указывает на значительное влияние транспортных ограничений при обновлении атмосферы в зоне плазменных преобразований.

Список литературы

- [1] Чернетский А.В. Введение в физику плазмы. М.: Атомиздат, 1969. 304 с.
- [2] Арискин Д.А., Швейгерт И.В. // ЖЭТФ. 2009. Т. 36. В. 4(10). С. 818–828.
- [3] Mesyats G.A., Osipov V.V., Tarasenko V.F. Pulsed Gas Lasers. Billingham (Wash. USA): SPIE, 1995. 374 с.

- [4] Ломаев М.И., Скакун В.С., Сосни Э.А. и др. // УФН. 2003. Т. 41. В. 2. С. 201–217.
- [5] Александров В.В., Грибовский Г.Г., Зукакишвили Г. и др. // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. В. 4(10). С. 829–839.
- [6] Орлов А.М., Явтушенко И.О., Боднарский Д.С. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 12. С. 25–34.
- [7] Орлов А.М., Явтушенко И.О., Чурилов М.В. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 13. С. 61–70.
- [8] Якубов И.Т. // УФН. 1993. Т. 163. № 5. С. 35–51.
- [9] Орлов А.М., Явтушенко И.О., Чурилов М.В. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 12. С. 30–38.
- [10] Омаров О.А., Рухадзе А.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 7. С. 43–48.