Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

ИЖОЙКИН ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ПЛАЗМЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор В.А. Власов

оглавление

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1 Обзор литературы11
1.1 Углерод11
1.2 Магнитный изотопный эффект 12
1.3 Моделирование плазменных систем и плазмохимических процессов 17
1.4 Диагностика низкотемпературной плазмы 24
1.5 Разделение изотопов в низкотемпературной плазме
1.6 Нуклеация и газификация углерода в низкотемпературной плазме 39
ГЛАВА 2 Моделирование плазменных процессов в аргоновой и гелиевой плазме, содержащей пары углерода
2.1 Термодинамические свойства исследуемых систем
2.2 Газодинамика и химические процессы
2.2.1 Моделирование и оптимизация газодинамики при отборе газовых проб 61
2.2.2 Моделирование и оптимизация газодинамики при распространении плазменного факела
2.3 Моделирование парамагнитных явлений и молекулярной динамики
ГЛАВА 3 Контроль параметров плазмы при проведении плазмохимических процессов
3.1 Контроль дисперсной фазы в плазменном факеле
3.2 Контроль температуры плазменного факела
3.3 Анализ эмиссионных спектров ВЧФ-разряда
ГЛАВА 4 Экспериментальные исследования сепарации изотопов углерода в аргоновой и гелиевой плазме с добавками кислорода
4.1 Разработка экспериментального стенда 102
4.2 Методика эксперимента

4.3 Изотопный анализ продуктов плазмохимических процессов 112										
4.4	Анализ	плазменных	процессов	И	оценка	разделения	изотопов	при		
пла	вменном н	неполном окис	лении углер	ода	•••••	••••••		. 118		
3Ak	ЛЮЧЕН	ИЕ		•••••				. 124		
СПІ	ИСОК СО	КРАЩЕНИЙ	И УСЛОВН	ЫХ	ОБОЗНА	АЧЕНИЙ		. 126		
СПІ	ИСОК ЛИ	ІТЕРАТУРЫ		•••••	•••••			. 127		
ПЫ	іложен	ИЕ А						. 153		

введение

Актуальность работы

Изотопы углерода широко используются в различных отраслях. Маркированные изотопом ¹³С вещества применяются при исследованиях параметров роста и аккумулирования углерода растениями для оценки степени фотосинтеза при контроле углеродного баланса в экосистемах [1].

Органические соединения, обогащенные по 13 С, широко используются для медицинской диагностики [2]. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) на ядрах 13 С является основой методов: измерения скорости тока внутренних жидкостей человека, исследования процессов в коре головного мозга [3].

Изотопы углерода применяются в качестве материала для мишеней ускорителей. ¹³С является перспективным материалом конвертора нейтронной мишени, вырабатывающим нейтроны под воздействием мощного протонного пучка [4].

Новый перспективный материал на основе углерода (графен) обладает высокой электропроводностью. При увеличении концентрации ¹³С графен приобретает свойства полупроводника. ¹³С применяется для изучения процесса образования и роста углеродных нанотрубок [5], графена [6].

Сфера применения изотопов углерода будет увеличиваться с развитием исследований и разработки новых углеродных материалов.

Широкому применению обогащенных по изотопам материалов препятствует высокая себестоимость известных методов и технологий разделения изотопов.

Важной задачей также является утилизация облученного ядерного графита. За годы существования уран-графитовых реакторов накоплено более 230 тыс. тонн облученного графита, из них примерно 60 тыс. тонн в России [7]. При использовании технологичных способов сепарации изотопов углерода эффективной может оказаться переработка облученного графита с последующим захоронением наиболее активной части (до 2,5 % от первоначального объема) [8] или использованием полученной моноизотопной продукции. При этом более 95% активности облученного реакторного графита приходятся на ¹⁴С [9].

В связи с этим актуальными являются исследования, направленные изучение возможностей использования различных явлений при создании инновационных технологий разделения изотопов углерода.

Плазменные технологии находят широкое применение при переработке веществ, получении высокочистых материалов с заданными свойствами, утилизации различных техногенных отходов. Интерес к низкотемпературной плазме как среде для разделения изотопов различных элементов определяется ее характерной особенностью – неравновесностью В распределении по энергетическим состояниям [10]. Среди плазменных методов и установок изотопов известны ионно-циклотронный [11], разделения резонанс магнитоплазменные методы сепарации [12, 13], селективное разложение газов электронным [14], плазмохимические процессы пучком на основе сверхвысокочастотных (СВЧ) [15], высокочастотных (ВЧ) [16] и дуговых [17] разрядов.

Преимуществами плазмохимической технологии являются:

• малые времена плазменных процессов (10⁻²-10⁻⁵ сек);

• возможность селективной накачки колебательных и вращательных степеней свободы частиц для увеличения выхода продуктов реакции.

В низкотемпературной плазме степень ионизации не превышает 1–2%, а многие твердые тела находятся в радикальной форме. Поэтому в плазменных средах значительное влияние на физико-химические процессы с участием изотопов могут оказывать магнитные явления, управляющие динамикой спинов неспаренных электронов радикалов. При этом происходит сепарация изотопов между продуктами и исходными реагентами химической реакции.

Известно применение магнитного поля для стабилизации параметров электрического разряда, например, при нанесении алмазоподобных пленок. Процессы, происходящие при проведении плазмохимических реакций в магнитном поле, недостаточно изучены. Исследования, направленные на формирование изотопного состава продуктов до сих пор не проводились.

Поэтому актуальны исследования, связанные с изучением влияния магнитного поля на различных этапах химических процессов в низкотемпературной плазме.

<u>Объектом исследования</u> являются физические и химические процессы при плазменном неполном окислении углерода во внешнем магнитном поле.

<u>Предметом исследования</u> являются физико-химические параметры химически активной плазмы, определяющие перераспределение изотопов углерода между продуктами плазмохимической реакции во внешнем магнитном поле.

<u>Цель работы</u> – изучение процесса разделения изотопов с магнитными и немагнитными ядрами во внешнем магнитном поле в условиях низкотемпературной плазмы.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Экспериментальное исследование разделения изотопов углерода в различных условиях во внешнем магнитном поле.

2. Моделирование парамагнитных явлений, газодинамики потока плазмы и равновесного состава реагентов для оптимизации процесса селективного по изотопам неполного окисления углерода в магнитном поле.

Исследования по диссертации связаны с изучением процессов в низкотемпературном плазменном потоке и использованием математических моделей для описания параметров гетерогенных потоков.

.<u>Научная новизна и научная ценность работы заключается в</u> следующем.

1. Впервые обнаружено значительное обогащение моноокиси углерода по изотопу ¹³С при неполном окислении углерода в результате радикальных процессов в низкотемпературной плазме, находящейся в магнитном поле.

2. Разработана феноменологическая модель процесса разделения изотопов с магнитными и немагнитными ядрами в низкотемпературной плазме, помещенной

во внешнее постоянное магнитное поле. Это расширяет рамки использования известных закономерностей воздействия постоянного магнитного поля на плазмохимические процессы.

3. .Разработано устройство ДЛЯ определения газовой температуры плазменного потока, в котором реализован контактный способ определения устройства температуры. При помощи оценено осевое распределение температуры высокочастотного факельного $(B\Psi\Phi)$ разряда. Устройство расширяет арсенал существующих методов диагностики высокотемпературных потоков.

4. Разработано новое устройство для возбуждения высокочастотного факельного разряда без механического контакта дополнительного электрода с высоковольтным электродом, что позволяет изучать влияние малых примесей на плазменные процессы.

5. Разработано устройство для отбора пробы из высокотемпературного химически реагирующего потока, позволяющее совмещать отбор пробы газовых продуктов плазмохимической реакции с процессом их закалки для повышения достоверности анализа.

<u>Практическая ценность</u>

1. Различие между скоростями плазменного окисления изотопов углерода в постоянном магнитном поле позволяет создавать новый метод разделения изотопов.

2. Конструкция устройства для определения газовой температуры плазменного потока позволяет фиксировать факт превышения заданного значения газовой температуры в разных точках плазменного потока по температурам плавления металлических проводов. Устройство просто в применении.

3. Устройство для возбуждения высокочастотного факельного разряда позволяет инициировать разряд в полуавтоматическом режиме и создавать герметичные плазмохимические реакторы на основе ВЧФ-разряда.

4. Устройство для отбора пробы из плазменного химически реагирующего потока позволяет замораживать химический состав пробы для последующего

7

анализа.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования изотопного состава продуктов плазмохимической реакции неполного окисления углерода при воздействии магнитным полем на плазменный поток на ограниченном участке.

2. Результаты разработки феноменологической модели элементарных процессов в плазме, помещенной в постоянное магнитном поле, с учетом спиновой динамики.

3. Результаты разработки устройства для определения газовой температуры плазменного потока.

4. Результаты разработки устройства для возбуждения высокочастотного факельного разряда.

5. Результаты разработки устройства для отбора пробы из высокотемпературного химически реагирующего потока.

<u>Достоверность результатов</u> исследований обеспечивается корректным использованием современных сертифицированных и поверенных приборов и методик проведения эксперимента, многократным их повторением.

Обоснованность результатов исследований контролируется их внутренней согласованностью и обеспечена отсутствием противоречий между экспериментальными данными, предложенными моделями и научными выводами и результатами других авторов.

<u>Личный вклад автора</u>. Все результаты, вошедшие в диссертацию, получены при личном участии автора в теоретических и экспериментальных исследованиях. Постановка задач, определение методов решения и анализ результатов исследований выполнены совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ. Апробация результатов на российских и международных конференциях проводились автором лично.

Работа выполнялась в рамках программы: ФЦП «Научные и научнопедагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг по ГК № 16.740.11.0152 «Осуществление избирательных по изотопам химических реакций в условиях неравновесной плазмы», Госзадания НАУКА, проект № 2.4778.2011 «Исследование физико-химических процессов взаимодействия неравновесной высокочастотных функциональными плазмы разрядов с добавками»; стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по направлениям модернизации российской приоритетным экономики (СП-6289.2013.2), планов НИР ФТИ ТПУ.

<u>Апробация работы</u>. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. VII Международной научно-практической конференции «Современные вопросы науки – XXI век», Тамбов, 29 марта 2011.

2. Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии, Томск, 9–13 апреля 2012.

3. Международной научно-технической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы физики», Саранск, 28–30 мая 2012.

4. 7-ом Международном форуме по стратегическим технологиям (IFOST 2012), Томск, 18–21 сентября 2012.

5. 7-ой международной конференции «Физика плазмы и плазменные технологии», Минск, 17–21 сентября 2012.

6. Международной научной конференции «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы», Казань 16–18 октября 2012.

7. XIX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии, Томск, 15–19 апреля 2013.

8. XI Международной конференции «Газоразрядная плазма и ее применения», Томск, 17–20 сентября 2013.

9. Всероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, 21–23

ноября 2013.

Материалы диссертации неоднократно обсуждались на научных семинарах кафедры Техническая физика ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Публикации. Основное содержание диссертационного исследования отражено в 20 работах, в том числе 2 патентах, 9 статьях – из них 7 опубликованы в журналах, входящих в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК РФ для использования в диссертациях, 2 статьи опубликованы в изданиях, индексируемых SCOPUS.

<u>Объем и структура работы</u>. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, приложения. Материал диссертации изложен на 155 страницах машинописного текста, включая 54 рисунка, 10 таблиц, список литературы (226 наименований).

ГЛАВА 1 Обзор литературы

1.1 Углерод

Углерод является одним из наиболее важных для человека химических элементов, что связано с его способностью образовывать огромное количество химических соединений с различными структурными особенностями. Особенно велико число известных органических соединений. Физические и химические свойства углерода хорошо изучены [18, 19], однако углерод и его соединения до сих пор являются объектами научных исследований.

Изотопный состав природного углерода, как правило, включает ¹²С (98,9 %, ядерный спин 0) и ¹³С (1,1 %, ядерный спин 1/2). Среди радиоактивных изотопов углерода наиболее известен ¹⁴С ($T_{1/2} = 5730$ лет, β^{-} , E = 49,5 кЭв, ядерный спин 0). Менее известны короткоживущие ядра ¹⁵⁻²²С [20].

В различных природных процессах может происходить перераспределение изотопов углерода. В процессах метаболизма некоторых растений происходит 22]. перераспределение стабильных ИЗОТОПОВ углерода [21, Процессы фракционирования ИЗОТОПОВ углерода отмечены также В процессе жизнедеятельности бактерий [23, 24], животных [25], человека [26]. Чаще всего углерод органического происхождения обеднен по тяжелому изотопу углерода [27]. При этом, в большинстве случаев изотопное обогащение не превышает десятков промилле и, вероятнее всего, может быть неотъемлимой частью метаболизма (кинетический и термодинамический изотопные эффекты).

Изотопный состав углерода также может отличаться для различных минералов [28, 29], структурных модификаций углерода [30, 31], газов [32, 33], соединений углерода [34, 35].

Благодаря особенной конфигурации внешних электронных оболочек $(2s^22p^2)$ степени окисления углерода могут принимать значения от -4 до 4. Поэтому углерод может образовывать большое количество структурных модификаций, большинство из которых представляют интерес для исследователей. Известны

графит [36, 37], графен [38, 39], углеродные волокна и композиты [40], алмазы и алмазные пленки [41, 42], нанотрубки [43], фуллерены [44], пористые структуры [45] и другие соединения.

Широко изучаются магнитные свойства углеродных структур [46, 47]. Работы [48–51] посвящены изучению магнитных свойств графита и аморфного углерода. Определено значение *g*-фактора в магнитном поле, перпендикулярном поверхности (2,0023) и параллельном (2,0015), из чего следует вывод о наличии анизотропии спиновой концентрации. Концентрация спинов в образцах составила до 10^{20} спин/г.

По данным измерений электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) полимерных алмазоподобных пленок углеводородов установлено наличие двух типов кластеров, отличающихся значениями *g*-фактора [52]. Они составили *g*(1, поле параллельно) = 2,005, *g*(1, поле перпендикулярно) = 2,003, *g*(2, поле параллельно) = 2,010, *g*(2, поле перпендикулярно) = 2,003.

Использование углерода в качестве одного из реагентов для селективных по изотопам процессов удобно благодаря достаточному количеству в природной смеси изотопа с магнитным ядром и широко изученной кинетике физикохимических процессов.

1.2 Магнитный изотопный эффект

Влияние магнитного поля на кинетику протекания химических реакций установлено в начале 20 века для реакций предиссоциации йода [53]. Однако дальнейшие исследования для других процессов чаще показывали отрицательный результат. Тем не менее, с 70 годов 20 века проблема получила широкое развитие в работах Р.З. Сагдеева, К.М. Салихова, Ю.Н. Молина, А.Л. Бучаченко.

Основы теории влияния магнитного поля на скорости радикальных процессов в жидкостях приведены в работе [54]. Возможность протекания магниточувствительных реакций определяется «клеточным эффектом», заключающимся в образовании радикальной пары (РП) в некоторой области

пространства. При этом вероятность протекания реакций между радикалами пары существенно выше, чем со сторонними молекулами.

Радикалы испытывают большое количество столкновений, приводящих к рекомбинации РП. При этом для случайно встретившихся радикалов статистический вес синглетного (*S*) состояния спинов неспаренных электронов может быть ¹/₄, а триплетного – ³/₄ (*T*., *T*₊, *T*₀) (рисунок 1) [55].



Рисунок 1.1 – Схемы взаимной ориентации спинов РП

За время жизни РП возможно изменение состояния спинов РП в результате множественных столкновений радиакалов. Протекание химической реакции возможно из синглетного состояния, поэтому время жизни РП должно быть много больше времени столкновения.

Влияние магнитного поля в таких процессах определяется возможностью повышения вероятности триплет-синглетных ($S-T_0$) переходов.

Существуют два известных механизма $S-T_0$ перехода в РП: за счет различия зеемановских частот прецессии радикалов (Δg -механизм) и за счет сверхтонкого взаимодействия (СТВ-механизм) [56].

Ад-механизм заключается в существовании только $S-T_0$ переходов, при этом *T*. и *T*₊ остаются не затронутыми. Если ларморовская частота прецессии спинов радикалов РП отличаются, то в определенные моменты времени будут происходить переходы между *S* и *T*₀. Частота переходов пропорциональна разности ларморовских частот радикалов РП и растет линейно с напряженностью внешнего постоянного магнитного поля.

Вероятность процесса перехода может быть описана как [54]:

$$P = \sin^2 \left(\frac{\Delta g \beta H_0}{\hbar} t \right), \tag{1.1}$$

где Δg – разность *g*-факторов РП, β – магнетон Бора, H_0 – напряженность внешнего магнитного поля, \hbar – постоянная Планка, *t* – время. Отсюда, частота прецессии, необходимая для *S*–*T*₀ перехода:

$$\omega = \frac{\Delta g \beta H_0}{\hbar}.$$
 (1.2)

СТВ-механизм проявляется при слабом внешнем магнитном поле (< 0,1 Тл) и делает возможным переходы из синглетного во все три триплетных состояния. В сильных магнитных полях действие СТВ-механизма аналогично ∆*g*-механизму.

Для слабых полей вероятность перехода *S*-*T*:

$$P = \frac{3}{16} A_{eff}^2 t^2, \qquad (1.3)$$

для сильных полей:

$$P = \frac{1}{16} A_{eff} t^2,$$
(1.4)

$$A_{eff} = \left(\sum_{k} A_{1k}^{2} + \sum_{n} A_{2n}^{2}\right)^{1/2},$$
(1.5)

где A_{1k} и A_{2n} – константы СТВ радикалов РП.

Авторами [57] методом ЯМР определены *g*-факторы ¹²С и постоянные СТВ для ¹³С в $2p^2$ ³*P* состоянии. Они составили $g({}^{3}P_{1}, {}^{12}C) = 1,501052, g({}^{3}P_{2}, {}^{12}C) = 1,501039, A({}^{3}P_{1}, {}^{13}C) = 2,838$ МГц и $A({}^{3}P_{2}, {}^{13}C) = 149,055$ МГц.

В ряде современных работ динамика РП в спин-селективных реакциях рассматривается с квантовых позиций, и приводит к результатам, сравнимым с классическим рассмотрением [58, 59].

Известны три поколения магнитных эффектов, первое из которых включает магнитно-полевой [60], магнитный изотопный эффекты [61] и химическую поляризацию ядер и электронов [62], индуцируемые постоянным магнитным полем. Второе поколение эффектов может быть вызвано внешним электромагнитным полем: радиоиндуцированный МИЭ [63] и магнитный

резонанс, детектируемый по выходу продуктов [60]. Третье поколение эффектов является следствие обменных взаимодействий: спиновый катализ [64].

МИЭ обусловлен селективностью взаимодействия радикалов в РП по ядерному спину, что приводит различию в скоростях реакций для радикалов с магнитными и немагнитными ядрами.

В работе [65] экспериментально МИЭ установлен при окислении кремния. В работе использовались как промышленно изготовленные монокристаллические пластины (природного изотопного состава), так и выращенные самостоятельно методом зонной плавки (измененного изотопного состава). Внешнее магнитное поле создавалось при помощи постоянного магнита 170 мТл. Образцы помещались между полюсами и выдерживались до 11 суток при н.у. Установленная глубина окисления составляла до 1–2 нм без магнитного поля, до 3–4 нм – с магнитным полем (магнитно-полевой эффект). Исследование окисленных слоев показало изменившийся изотопный состав, в результате чего установлено, что атомы ²⁹Si окисляются до 2 раз быстрее, чем ²⁸Si и ³⁰Si.

При травлении диоксида кремния на стеклянных подложках в плазме $CF + O_2$ установлено, что приэлектродное неоднородное магнитное поле, скрещенное с электрическим, увеличивает скорость процесса [66]. Без магнитного поля при мощности разряда 0,5 кВт скорость травления не превышала 8 нм/с. При наложении магнитного поля (40–70 мТл) и давлении 0,6 Па скорость травления достигала 40 нм/сек. При уменьшении давления ниже 0,1 Па влияние магнитного поля не существенно. Авторами делается вывод, что эффект связан с удержанием магнитным полем электронов вблизи подложки, что увеличивает число радикалов, и соответственно, скорость реакции.

Полевой магнитный эффект отмечен также при окислении СО на платиновых катализаторах [67].

Реакция разложения (CH₃)₃SnH в присутствии азодиизобутилонитрила селективна по изотопам [68]:

$$(CH_3)_3Sn \cdot + \cdot Sn(CH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_3SnSn(CH_3)_3 \rightarrow (CH_3)_3SnH$$
(1.6)

Содержание магнитных изотопов (117 Sn, 119 Sn) в промежуточном продукте реакции (1.6) составило 17,8%, в окончательном 13,5% (природное 16,27%).

Магнитный изотопный эффект обнаружен в реакции фотовосстановления нитрата уранила п-метоксифенолом (PhOH) в тяжелой воде в присутствии фторида аммония [69]:

$$(\mathrm{UO_2}^{2+})^* + \mathrm{PhOH} \to 3[\mathrm{UO_2}^+, \mathrm{PhO}^-] + \mathrm{H}^+,$$
 (1.7)

$$3[UO_2^+, PhO^-] \rightarrow UO_2^+ + PhO^-,$$
 (1.8)

$$3[\mathrm{UO}_2^+, \mathrm{PhO}^-] \to \mathrm{UO}_2^{2+} + \mathrm{PhOH},$$
 (1.9)

$$UO_2^+ + UO_2^+ + 4HF \rightarrow UO_2^{2+} + UF_4 + 2H_2O$$
 (1.10)

В исходном нитрате уранила отношение $^{238}U/^{235}U$ составляло 8,93, а в полученном UF₄ до 8,97. Таким образом, коэффициент разделения достигал 1,02.

При исследовании термической реакции сульфата натрия с глицином:

 $SO_4^{2-} + 2H_2N-CH_2-COOH + H_3O^+ \rightarrow H_2S + 3CO_2 + [CH_2] + 2NH_3 + 3H_2O$, (1.11) было установлено, что продукты реакции обогащаются ³³S на 13%, что может быть связано с МИЭ [70]. Также было обнаружено обеднение по ³⁶S, что, по мнению авторов, связано с кинетическим изотопным эффектом.

Интерес представляют исследования изотопных эффектов при реакциях органических молекул с магнием. В реакциях синтеза аденозинтрифосфата скорость процесса выше для магнитного изотопа ²⁵Mg до 2,6 раз [71].

Магнитный изотоп ²⁵Мg существенно эффективнее способствует восстановлению дрожжевых клеток после облучения коротковолновым ультрафиолетом [72]. Подобные результаты достигнуты при изучении процессов в клетках кишечной палочки [73].

Магнитные эффекты в химических реакциях, приводящих к фракционированию стабильных изотопов углерода подробно рассмотрены в работах [74, 75]. Изотопные эффекты в динамике спинов в органических молекулах рассматривались в работах [76–78]. В целом, в работах отмечается, что скорости реакции для молекул, содержащих ¹³С, выше.

Из проведенного краткого обзора магнитных эффектов ясно, что проведение селективных по изотопам магнитных реакций возможно для широкого набора

реакционных сред. Однако для повышения количества реакционно-способных РП необходимы оптимизация условий проведения процесса (величина и положение магнитного поля, подбор реагентов и концентраций, внешних условий и т.д.)

1.3 Моделирование плазменных систем и плазмохимических процессов

Особенности низкотемпературной плазмы делают ее перспективной средой для проведения селективных по изотопам плазмохимических процессов в магнитном поле. При этом необходимы теоретические и экспериментальные исследования протекающих в ней процессов.

В современной науке важным средством изучения плазмохимических процессов является моделирование, позволяющее значительно сократить время и расходы на проведение экспериментальных исследований.

Традиционно, в моделировании газоразрядной плазмы выделяют 4 основных типа моделей: аналитическая, жидкостная, кинетическая и смешанная.

Аналитическое описание предполагает использование зависимостей плазменных величин от макроскопических параметров, выраженных в явном виде. Такими параметрами могут быть термодинамические и электрические величины. Использование аналитического подхода позволяет легко рассчитывать состояние плазменной системы, однако может не учитывать большое число параметров [79].

Жидкостная модель основана на решении частных случаев кинетического уравнения Больцмана: уравнений неразрывности плотности частиц (закон сохранения массы), законов сохранения энергии и импульса [80].

Для равновесной плазмы закон сохранения массы может быть выражен как:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\vec{\rho \upsilon} \right) = 0, \qquad (1.12)$$

где \vec{v} – среднемассовая скорость плазменных частиц, ρ – плотность:

$$\rho = m_e n_e + m_a (n_i + n_a) \approx m_a (n_e + n_a), \qquad (1.13)$$

где *m_e* и *m_a* – массы электрона и атома плазмообразующего газа соответственно, *n_e* и *n_a* – плотности электронов и атомов соответственно.

Уравнение неразрывности плотности частиц:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot \left(n_i \vec{\upsilon}_i \right) = 0, \qquad (1.14)$$

Закон сохранения импульса:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \vec{\upsilon} \right) + \nabla \cdot \left(\rho \vec{\upsilon} \vec{\upsilon} \right) = -\nabla p + \nabla \left(\tau_{st} \right) + \rho \vec{g} + \vec{F} + \vec{J} \times \vec{B} , \qquad (1.15)$$

где p – давление, τ_{st} – тензор напряжений, $\rho \vec{g}$ – сила тяжести, \vec{F} – внешние силы, \vec{J} – вектор плотности тока, \vec{B} – магнитная индукция.

Закон сохранения энергии:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot \left(\vec{\upsilon} \left(\rho \vec{E} + p\right)\right) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_{j} \vec{J}_{j} + \left(\tau_{eff} \cdot \vec{\upsilon}\right)\right) + \vec{J} \times \vec{B}, \qquad (1.16)$$

где \vec{E} – вектор электрического поля, k_{eff} – эффективная проводимость, T – температура, \vec{J}_{j} – диффузия частиц вида j.

В жидкостной модели в качестве компонентов плазменной системы учитывают ионы, электроны и нейтральные частицы, в общем случае подчиняющиеся Максвелловскому распределению:

$$\frac{dP}{d\upsilon} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \upsilon^2 \exp\left(-\frac{m\upsilon^2}{2kT}\right)$$
(1.17)

Распределение электрического поля определяют из уравнения Пуассона:

$$\Delta \Phi = \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_i q_i n_i , \qquad (1.18)$$

где $\Delta \Phi$ – электростатический потенциал, $\sum_{i} q_{i} n_{i}$ – объемная плотность заряда, ε_{0} – диэлектрическая проницаемость.

Метод достаточно прост и быстр для расчета небольшого количества уникальных плазменных частиц. Однако для многокомпонентных плазменных систем решение большого количества связанных дифференциальных уравнений (ДУ) может представлять значительную сложность и приводить к нефизическим результатам [80]. Кинетическая модель также предполагает решение уравнения Больцмана для скорости (или энергии) плазменных частиц. Эта модель предполагает использование численных методов решения ввиду необходимости совместного решения уравнений Максвелла и Больцмана. Для решения чаще всего используют методы Монте-Карло и частиц в ячейках [79]. Численное решение кинетической модели предполагает большие затраты времени, но более точно, чем жидкостная модель.

Метод **Монте-Карло** широко известен для численного решения ДУ в различных сферах науки и техники. При моделировании плазменных систем он позволяет учесть неравновесность, траектории отдельных частиц, а также столкновения. Однако для получения достоверного решения часто необходим большой объем итераций, что приводит к увеличению необходимого машинного времени. Также необходимо распределение электрического поля в качестве входных данных.

Метод **частиц в ячейках** позволяет дополнить метод Монте-Карло уравнением Пуассона для расчета электрического поля. При этом время расчета увеличивается. Чаще всего, метод применяется для оценки плазменных систем при низких давлениях, где может быть достигнута существенная неравновесность.

Смешанная модель позволяет совместить кинетическую и жидкостную, что позволяет достигать баланса между точностью и быстротой [80]. Например, могут быть совмещены кинетический расчет для быстрых неравновесных частиц, и жидкостная модель для медленных частиц.

Коммерческие пакеты программного обеспечения (ПО) для вычислений, такие как ANSYS и COMSOL, могут быть применены для моделирования плазмохимических процессов. Расчет производится при помощи метода конечных элементов. В ряде работ, выполненных при помощи этих программ, описаны двумерные двухтемпературные модели неравновесной и равновесной низкотемпературной плазмы. При помощи ПО раздельно производится решение закона сохранения энергии для электронов и тяжелых частиц, с учетом теплового эффекта реакций и переноса энергии между частицами за счет диффузии по градиенту концентрации. Учитываются также неравновесные эффекты.

Так, в работе [81] проведено моделирование индуктивно связанной плазмы Ar–N₂ при атмосферном давлении, включающее до 30 химических реакций. Термодинамические и транспортные свойства системы определялись по методу Чепмена–Энскога для каждой итерации рассчета.

Исследования процессов в равновесной плазме Ar, Ar–H₂, Ar–N₂, Ar–CO₂ были описаны в [82]. Была разработана двумерная модель с учетом локального термодинамического равновесия. Показано, что добавка молекулярных газов значительно сокращает область стабильного течения разряда. При этом понижаются температура и концентрации компонентов. Подобные модели разработаны также и для равновесной плазмы дугового разряда [83], CBЧ-разряда в аргоне [84], для процесса газификации угля в гибридном разряде [85].

Двумерная двухтемпературная неравновесная модель индуктивно связанной плазмы в системе Ar–CO₂-H₂ при атмосферном давлении рассмотрена авторами [86]. В модели учтены 198 химических реакций с 22 различными частицами, диффузия, конвекция. Установлено, что в неравновесных условиях размеры плазменного объема больше вследствие диффузии частиц, что подтверждается экспериментально. Эффект увеличивается с понижением давления. Моделирование процессов в плазме высокочастотного индукционного (ВЧИ) разряда также проводилось в работах [87, 88].

Неравновесная модель процесса окисления хлоридов теллура и вольфрама в высокочастотном емкостном разряде описана в работе [89]. Предлагаемый алгоритм основан на численном решении ДУ, граничным условием которых являлась максимизация энтропии системы. Установленный состав газовой и конденсированной фаз подтверждается экспериментальными данными.

Моделирование полимеризации порошков политетрафторэтилена, полиэтилена, полиметилметакрилата и полиоксиметилена в аргоновой равновесной индуктивно связанной плазме проведено авторами [90]. Результаты моделирования пространственного распределения компонент и средней скорости частиц хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Авторами [91] предложена модель процесса синтеза покрытий из нитрида титана вакуумным ионно-плазменным методом, учитывающая адсорбцию, диссоциацию, хемосорбцию, распыление, поверхностную миграцию и другие процессы. При помощи математической модели определены зависимости скорости роста покрытия, степени его стехиометрии и плотности заполнения адсорбционного слоя от основных физических параметров процесса.

Отдельной задачей может являться моделирование состава компонент плазмохимических реакций. При этом могут быть использованы более простые методы, среди которых можно выделить два основных: кинетический и термодинамический.

Кинетический метод заключается в совместном решении уравнений химической кинетики для всего набора компонентов, присутствующих в плазменной системе. При этом могут учитываться геометрические размеры плазмохимического ректора, внешние (давление, температура) и внутренние (диффузия частиц) параметры.

Например, в работе [92] проводилось моделирование равновесной плазмы Ar, Ar–C, Ar–CO₂. В основе модели лежат уравнение неразрывности и уравнение переноса заряженных частиц:

$$\vec{J} = N\vec{U} \pm \mu N\vec{E} - D\nabla N - GN\nabla T, \qquad (1.20)$$

где \vec{J} – вектор плотности потока частиц, N – концентрация частиц, \vec{E} – вектор электрического поля, D – коэффициент диффузии, \vec{U} – скорость, μ – подвижность частиц («+» для положительных ионов, «-» для отрицательных ионов и электронов), G – коэффициент термодиффузии, T – температура.

В уравнении (1.20) в правой части первый член определяет конвекционный перенос, второй – перенос частиц под действием электрического поля, третий – влияние диффузии, четвертый – влияние термодиффузии.

Подставляя (1.20) в (1.19) и выражая $\frac{d[N]}{dt}$ можно получить общее выражение для изменения концентрации частиц во времени:

Влияние химических реакций на баланс вещества оценивается следующим образом. Пусть радикал *X* является продуктом реакции (1.22) и реагентом в реакции (1.23), протекающих одновременно:

$$A + B \xrightarrow{\kappa_1} X + C, \qquad (1.22)$$

$$X + D \xrightarrow{\sim_2} E + F . \tag{1.23}$$

Тогда, согласно уравнениям неразрывности в химической кинетике, изменение концентрации элемента Х определяется как:

$$\frac{dN_{X}}{dt} = k_{1}N_{A}N_{B} - k_{2}N_{X}N_{D}, \qquad (1.24)$$

где N_X – концентрация вещества X, k_1 , k_2 – константы скорости реакций. Для оценки правильности решения после каждой итерации проверялся материальный баланс вещества.

При помощи такого подхода исследовались напыление углеродных пленок из ВЧ плазмы метана [93], синтез карбида титана [94], процессы образования углеводородов в плазме CH₄-H₂-O₂ [95] и другие.

Для упрощения расчетов химической кинетики создан ряд пакетов ПО, широко используемых в научных исследованиях. Так при помощи программы СНЕМКІN проводились исследования по плазменной переработке выхлопных газов [96], разложению тетрахлорметана [97]. Использование ChemPAK позволило проводить моделирование переработки углеводородов в газодинамическом реакторе [98]. Пакет KINETICS был использован при исследовании переработки метана в углекислый газ в барьерном разряде [99].

В термодинамическом методе исследуется система, находящаяся в состоянии термодинамического равновесия. При этом определяется ряд

параметров системы (концентрация компонентов, термодинамические величины), при которых энтропия системы максимальна [100]:

$$S = \sum_{i=1}^{k} S_{i}^{(p_{i})} \cdot n_{i} + \sum_{l=1}^{L} S_{l} \cdot n_{l} = \sum_{i=1}^{k} \left(S_{i}^{0} - R_{0} \ln \frac{R_{0} T n_{i}}{v} \right) \cdot n_{i} + \sum_{l=1}^{L} S_{l}^{0} \cdot n_{l} , \qquad (1.25)$$

где $S_i^{(p_i)}$ - энтропия *i*-компонента газовой фазы при парциальном давлении p_i (в равновесном состоянии), S_l – энтропия конденсированной фазы l, v – удельный объем системы, S_i^0 – стандартная энтропия *i*-компонента газовой фазы при температуре T и давлении 1 атм.

Определение равновесного состава достигается решением для каждого из компонентов нелинейной системы уравнений, включающую также условие общей электронейтральности, баланс вещества и изолированность системы.

Среди пакетов прикладного ПО, реализующих данный подход, известны системы «АСТРА» и «ТЕРРА», широко применяющиеся при изучении процессов в низкотемпературной плазме. Известны работы по моделированию получения высокочистых оксидов [101], плазменного травления Si, SiC, SiCO₂ [102], расчетах процессов плазменной утилизации травильных растворов [103], переработки фторидов металлов [104], изучении горения пиротехнических составов [105], ацетилена [106], разложения тетрахлорметана [107], гексафторида серы [108].

Среди других пакетов ПО, использующих термодинамический подход к моделированию, применяются также следующие.

• АСНИР ТОТ МГТУ, в основе расчета состава и термодинамических параметров положено уравнение Саха–Эккерта с учетом неидеальности плазмы в приближении Дебая–Хюккеля. Электронные коэффициенты переноса рассчитываются по формулам Фроста, ионные коэффициенты вычисляются методами Чепмена–Энскога [109].

• Комплекс программ SoVA, позволяющий рассчитывать равновесный состав, термодинамические параметры, коэффициенты переноса для многокомпонентной реагирующей частично ионизованной смеси газов с учетом высших приближений метода Чепмена–Энскога [110].

• FactSage также использует принцип максимизации энтропии с учетом условиями баланса вещества, идеальности всех газов, а также несмешиваемости конденсированных компонентов [111]. При этом вычисленные данные могут быть сравнены с полученными из БД энтальпией, энтропией, теплоемкостью для всех компонент системы.

В целом можно отметить, что объем научных работ, посвященных математическому моделированию плазменных процессов достаточно велик, что позволяет говорить о значительном интересе к данному инструменту описания реальных процессов. В большинстве изученных нами работ основные этапы построения моделей в рамках одного из описанных подходов аналогичны друг другу, и различаются лишь в деталях. Тем не менее, большое количество использованных методов и пакетов ПО позволяет проводить всестороннее исследование различных плазмохимических процессов.

1.4 Диагностика низкотемпературной плазмы

Низкотемпературная плазма часто применяется в современных технологических процессах и научных исследованиях [112, 113]. Прежде всего, это связано с созданием неравновесного возбуждения колебательных степеней свободы радикалов, участвующих в химических реакциях.

Низкотемпературная плазма широко используется при конверсии углеводородов [114], переработке отходов и вредных веществ [115], синтезе порошков заданного состава и дисперсности [116], получении и модификации пленок и покрытий [117, 118].

Для осуществления вышеописанных и прочих плазменных исследований необходимы методы и средства диагностики низкотемпературной плазмы, среди которых можно выделить три основных направления: измерение газовой температуры, контроль дисперсной фазы, а также измерение электрических параметров плазмы.

24

Измерение газовой температуры плазмы. Среди способов измерения газовой температуры в плазме известны контактные [119], акустические [120], калориметрические [121], а также оптические методы [122].

Среди контактных методов широко известен термопарный способ. Его существенными недостатками являются инерционность, а также невысокий диапазон рабочих температур.

В акустическом методе для определения газовой температуры в плазменных системах могут использоваться данные о прохождении ударной волны в пространственных неоднородностях, вызванных распределением температуры и плотности компонент в разряде [120]. Газовая температура в плазме связана со скоростью звуковой волны:

$$T = \frac{\upsilon_s^2 M}{\gamma R},\tag{1.26}$$

где v_s – скорость звука, M – молярная масса плазмообразующего газа, γ – показатель адиабаты, R – газовая постоянная. Скорость звука в плазменном потоке может быть определена по времени прохождения звука между двумя зондами Ленгмюра, расположенными на определенном расстоянии друг от друга.

Для измерения газовой температуры ВЧФ-разряда применяются спектральные методы. В ряде работ [123–125] температура нейтральных частиц определялась из соотношения с вращательной температурой, которая, в свою очередь, могла быть определена по интенсивности распределения вращательных линий в молекулярном спектре плазмы.

Метод измерения цветовой температуры используется в процессах, в которых температуры находятся в диапазоне от 900 К до 5000 К. Для более высоких температур применяют метод яркостных температур [126], заключающийся в измерении пирометром интенсивности излучения, оцифровкой сигнала и последующим решением уравнения Планка для выбранных длин волн:

$$r_{\lambda}^{*} = \frac{2\pi c^{2}h}{\lambda^{5}} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1},$$
(1.27)

где *h* – постоянная Планка, *c* – скорость света, λ – длина волны, *k* – постоянная Больцмана, *T* – температура.

Измерение газовой температуры плазмы при атмосферном давлении можно осуществлять при помощи вращательно-колебательных эмиссионных спектров молекулярных радикалов, а также по Ван-дер-Ваальсову и Допплеровскому уширениям спектральных линий. Допплеровское уширение [127]:

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda \sqrt{T_g / M} , \qquad (1.28)$$

где $T_{\rm g}$ – температура газа, λ – длина волны, нм, M – масса излучающего атома.

Ван-дер-Ваальсово уширение определяется как:

$$\Delta\lambda_{W} = 2\gamma \left(\frac{\lambda_{0}^{2} \times 10^{-9}}{2\pi\tilde{n}}\right), \qquad (1.29)$$

где λ_0 – длина волны, нм, *с* – скорость света, 2γ – уширение линии, рад/с:

$$2\gamma = 8.16 \times N \left(C_6 / h \right)^{2/5} v^{3/5}, \qquad (1.30)$$

где N – концентрация атомов в основном состоянии, см⁻³, h – постоянная Планка, v – средняя скорость частиц:

$$v = \left(\frac{8kT_g}{\pi\mu}\right)^{1/2},\tag{1.31}$$

где *k* – постоянная Больцмана, µ – приведенная масса сталкивающихся атомов. В выражении (1.30) *C*₆ – постоянная, определяемая как:

$$C_6 = 11.08 \cdot e^2 a_0 \left(R_u^2 - R_1^2 \right), \tag{1.32}$$

где *a*₀ – боровский радиус, *R*_u и *R*₁ – радиусы излучающих атомов на верхнем и нижнем энергетических уровнях.

Так, авторами [128] была определена газовая температура СВЧ аргоновой плазмы (99,999%) с примесями воды по уширению линий ОН в различных сечениях плазменного потока (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Распределение газовой температуры по высоте потока

<i>z</i> , CM	4	6	8	10	12
<i>T</i> _g , K	1390 ± 105	1490 ± 110	1330 ± 110	1300 ± 120	1520 ± 110

Вращательная и колебательная температуры для данной системы составили 2800–3400 К и 5000–5800 К соответственно [129].

В работе [130] описаны результаты спектральной диагностики импульсного дугового разряда в аргоне и ксеноне при атмосферном давлении. Газовая температура разряда определялась по методу Орнштейна:

$$I = N_0 \left(g_k / g_0 \right) Ahv \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right), \qquad (1.33)$$

где I – интенсивность излучения, g_k и g_0 – статистические веса возбужденного и основного состояний, h – постоянная Планка, A – вероятность спонтанного перехода, v – частота линии, E_k – энергия возбужденного состояния, отсчитываемая от основного, N_0 – заселенность основного состояния, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Температура разряда составила 5000±115 К (аргон) и 5760±115 К (ксенон).

Температуры C₂ и CN в ВЧ равновесной плазме Ar–C, определенные по колебательным линиям [131] составили 4800–5000 К.

По данным [132], вращательная и колебательная температуры C₂ в углеродной плазме, образуемой при абляции графита XeCl-лазером, изменяются во времени в широких пределах ($T_{\rm вр} = 1500-10000$ K, $T_{\rm кол} = 2500-12000$ K).

Измерение электрических параметров плазмы. Для определения электрических параметров плазмы используют зондовые и эмиссионные методы.

Эмиссионные спектры могут быть использованы для определения концентрации электронов [133], контроля химических процессов и кластеризации [134].

Достоинствами эмиссионного спектрального анализа как средства диагностики плазмы являются высокая информативность, бесконтактность и возможность фильтрации излучения.

Однако метод обладает и существенными недостатками. Интенсивность излучения связана с концентрациями атомов и молекул, находящихся в определенных энергетических состояниях, и совершающих переходы с них на основное состояние. Таким образом, прямая зависимость интенсивности линий с концентрацией компонентов отсутствует. Кроме того, все спектральные методики обладают существенной нелокальностью измерений.

В зондовой диагностике плазмы часто используется одиночный или двойной зонд Ленгмюра, позволяющий определять плотность ионов, электронную температуру, функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), по скоростям (ФРЭС), потоки заряженных частиц [135].

Зонд Ленгмюра часто применяют для диагностики ВЧ-плазмы. Так, в работе [136] были определены концентрации ионов и электронов, а также электронная температура в высокочастотном разряде (13,56 МГц, 25 Вт) плазмы SF₆ низкого давления (0,05–1 мбар). Они составили соответственно 10^{10} – 10^{12} см⁻³, 10^7 – 10^9 см⁻³, 5–10 эВ.

Для высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда в аргоне (13,56 МГц, 600 Вт) при давлении 35 мторр концентрация электронов и электронная температура, измеренные зондом Ленгмюра, найдены в диапазонах 5·10⁹–4,5·10¹⁰ см⁻³ и 1,4–1,6 эВ [137].

В СВЧ-разрядах (2,45 ГГц) зонды Ленгмюра также позволяют измерять электронную температуру и концентрацию электронов [138]. Электронная температура в плазме Ar составила 2,2 эB, в Ar–N₂(1,6%) 2,3 эB, в Ar–O₂(1,6%) 3,3 эB. Плотность электронов составила 10¹⁵ м⁻³ при средней энергии 4 эB [139].

Перспективным является использование магнитных зондов, позволяющих измерять магнитную составляющую электромагнитного поля плазмы (рисунок 1.2) [140]. При помощи датчика установлено, что амплитуда напряженности осевого магнитного поля максимальна в пристеночной области разрядной камеры. Минимальное значение достигается на оси разряда. По мнению авторов, эффект объясняется увеличением электропроводности по направлению к осевой части разряда и поглощением электромагнитной энергии в скин-слое.

По оси разряда значение магнитного поля падает по направлению от индуктора, что связано с уменьшением напряженности магнитного поля при приближении к торцам индуктора (краевой эффект).



Рисунок 1.2 – Схема магнитного зонда.

1 – рубашка водяного охлаждения, 2 – медная трубка, 3 – распределительная обойма, 4 – приемная катушка, 5 – капилляры

Увеличение расхода газа приводит к уменьшению перепада осевого магнитного поля, что связано с уменьшением эффективного диаметра плазменного потока и падением удельной мощности в разряде.

Зондовые методы контроля достаточно локальны, однако возмущают плазменный объем. Кроме того, ряд параметров плазмы не может быть определен контактными методами.

Контроль дисперсности плазменных систем. Для определения концентраций компонентов плазменных потоков может быть использована лазерная абсорбционная спектроскопия [141], ЭПР-спектрометрия [142].

Концентрация и гранулометрический состав конденсированной фазы и в плазменном потоке часто может быть определена по ослаблению лазерного излучения (рисунок 1.3) [143].



Рисунок 1.3 – Схема оптических измерений концентрации и размеров частиц

Наиболее простой способ контроля запыленности газового потока заключается в фильтрации заданного объема и определении массы фильтра до и после запыления [144]. Метод дает наиболее достоверные результаты, однако требует длительного анализа. В качестве фильтрующего элемента используются стеклянные, синтетические или минеральные фильтрующие тонковолокнистые материалы, фильтровальная бумага [145]. Очевидно, что В условиях высокотемпературного гетерофазного потока, данный метод достаточно сложен в реализации из-за необходимости использования фильтрующего элемента из тугоплавкого материала (высокотемпературная керамика, тугоплавкие металлы). При этом неизбежно будет нарушаться газодинамика потока, а также может происходить замыкание факельного разряда на металлический фильтр.

Разработаны и используются безотборные измерители запылённости, косвенных методах: электрометрические, радиоизотопные. основанные на Наиболее простыми для оперативного контроля дисперсной фазы в запыленном потоке являются оптические пылемеры, требующие калибровку для определенного состава аэрозоля гравиметрическим методом. При этом, для необходима достоверности анализа малая изменчивость характеристик пылегазовых потоков.

К числу электрометрических пылемеров относят контактно-электрические, индукционные и емкостные. Контактно-электрические пылемеры используют трение дисперсных частиц о внутреннюю поверхность трубки, на которой наводится электрический заряд, величина которого пропорциональна площади поверхности частиц. Однако определяемые параметры частиц будут зависеть от гранулометрического состава и от электрических свойств частиц.

Работа индукционных пылемеров основана на пропускании запыленного потока с заряженными дисперсными частицами через измерительную камеру с электродом, на котором индуцируется заряд, пропорциональный площади поверхности дисперсных частиц.

При использовании емкостных пылемеров газ пропускают через трубку с установленными в ней двумя пластинами, между которыми расположена сетка под напряжением. Частицы пыли из газового потока будут попадать на сетку и вызывать резонанс, частота которого зависит от количества частиц.

Электрометрические пылемеры имеют высокую чувствительность, но уступают по точности радиоизотопным пылемерам и не могут работать во влажной атмосфере. Использование пылемеров данного типа для анализа дисперсной фазы ВЧФ-разряда затруднено вследствие высоких температур в плазме, возможности закорачивания разряда на металлические элементы устройств, а также высокочастотных помех на электрических цепях.

В радиоизотопных пылемерах измеряют поглощение β-излучения пылью, осаждённой на фильтр из заданного объёма газа. Коэффициент ослабления βизлучения, прошедшего через фильтр, пропорционален массе пыли и не зависит от дисперсности аэрозоля. Погрешность радиоизотопных пылемеров не превышает 15%. В качестве источника излучения используют ¹⁴C [146], ¹⁴⁷Pm [147]. Часто для приборов данного типа необходимы устройства пробоотбора и пробоподготовки. Использование источников ионизирующего излучения делает использование радиоизотопных пылемеров затруднительным.

Для измерения низких (до единиц мг/м³) концентраций пыли удобно применять фотоэлектрические счетчики (ФЭС), в которых запыленный газ пропускают через освещенный счетный объем (от 0,03 до нескольких мм³). Свет, рассеянный отдельной частицей, собирается оптической схемой и направляется на ФЭУ, генерирующий импульсы напряжения. Импульсы сортируются по амплитудам на несколько диапазонов в соответствии с размерами частиц. Одновременно прибор измеряет расход газа через измерительный объём.

Главный недостаток ФЭС – ограниченный верхний предел счетной концентрации, который при использовании белого света близок к 10⁸ частиц/м³ и увеличивается в несколько раз при использовании лазера. При концентрациях пыли более нескольких мг/м³ газ дополнительно разбавляют чистым газом.

31

Обобщённая оптическая схема ФЭС представлена на рисунке 1.4. На рисунке цифрами отмечены: 1 – запыленный поток, 2 – воздушная рубашка, 3 – фотоприемник, 4 – оптическая системе сбора рассеянного излучения, 5 – опорный фотодиод, 6 – источник излучения, 7 – фокусирующая линза, 8 – отвод запыленного потока, 9 – насос, 10 – фильтр.



Рисунок 1.4 – Оптическая схема оптического счётчика частиц аэрозолей [148]

Для определения дисперсности материалов, получаемых в плазменных условиях, часто используют микрофотографирование предварительно отобранных проб дисперсной фазы [149]. Измерение дисперсности частиц может проводиться при помощи лазерного дифракционного анализатора. Для определения содержания дисперсной фазы непосредственно в плазменных условиях применяют также высокоскоростную видеосъемку [150].

Одним из наиболее эффективных методов анализа дисперсных материалов, распространяющихся в плазменном потоке, является зондирование плазмы монохроматическим (лазер) или полихроматическим излучением. В работе [151] описаны механизмы взаимодействия аэрозолей с лазерным излучением. Показано, что при размерах частиц менее 0,05 мкм они прозрачны в видимом, инфракрасном (ИК) и СВЧ диапазонах. При увеличении размеров частиц излучение оптического диапазона будет ослабляться вследствие рассеяния, а ослабление СВЧ излучения будет определяться поглощением. Для углеродных частиц (*r* = 0,5–3 мкм) сильное поглощение излучения будет происходить на длине волны 10,6 мкм. При этом сечение рассеяния до 4 раз ниже сечения поглощения.

Авторами [152] представлен аппаратно-программный комплекс для определения размеров частиц, основанный на решении обратной задачи малоуглового рассеяния:

$$I(\beta) = I_0 / \beta^2 \int_0^\infty f(r) r^2 J_1^2(\rho\beta) dr, \qquad (1.34)$$

$$\rho = \frac{2\pi m_0}{\lambda} r, \qquad (1.35)$$

где r – радиус частицы, β – угол рассеяния, f(r) – функция распределения частиц по размерам, J_1 – функция Бесселя рода, I_0 – интенсивность зондирующего излучения, I – интенсивность рассеянного излучения, m_0 – показатель преломления, λ – длина волны излучения.

Для определения нахождения дисперсной фазы углерода в дуговом разряде может быть использовано лазерное излучение второй гармоники неодимового лазера [153]. Рассеянное на частицах лазерное излучение регистрируется вбок. Система выделения потока рассеянного излучения содержит объектив, диафрагму, фотоэлектронный умножитель, осциллограф.

Для количественной диагностики гранулометрического состава плазмы предлагается использовать широкополосные источники излучения (галогенную лампу, светоизлучающий диод (СИД)). Из спектров пропускания составляется несколько выборок, обрабатываемых независимо. При этом достоверными считаются те, между которыми невязка минимальна.

В работах [154, 155] описаны установки для диагностики гетерогенной низкотемпературной плазмы на основе Ar, He, Ne и Nd-лазеров. При работе установки проводится параллельная регистрация по 16 каналам с частотой, задаваемой в диапазоне 1–25 Гц. Измерялись индикатрисы рассеяния излучения. Приведены экспериментальные данные по определению гранулометрического состава дисперсной фазы плазмы.

Для контроля различных параметров плазменных систем используется большое количество методов, отличающихся по физическим принципам и областям применимости. Это делает возможным выбор оптимальных для исследуемой плазменной системы методов измерения и контроля.

1.5 Разделение изотопов в низкотемпературной плазме

Разделение изотопов в условиях низкотемпературной плазмы наблюдалось для различных типов разрядов и условий проведения экспериментов.

Широко известны схемы разделения изотопов с применением ионноциклотронного резонанса (ИЦР), включающие плазменный источник, систему селективного нагрева ионов и систему отбора [156]. Принципиальная схема устройства для ИЦР-разделения изотопов приведена на рисунке 1.5 [157]. Подробное описание метода и обзор литературы по его применению приведены в работе [11].

Производительность устройства определяется как:

$$m = M \Delta \mu V n_i a \beta S t ,$$

где M – атомная масса изотопа, $\Delta \mu$ – содержание изотопа в исходной смеси, V – продольная скорость плазменного потока, n_i – концентрация ионов в плазме, a – КПД ускорения ионов (≈ 0.8), S – сечение плазмы, β – КПД сбора ионов (0,6–0,7), t – время работы.



Рисунок 1.5 – Устройство для ИЦР-разделения изотопов

Для эффективной работы установки источник ионов должен обеспечивать ионный ток не менее 5 A с энергией ионов 10–40 эВ. Продольная скорость плазменного потока должна быть $1-3 \cdot 10^5$ см/с при сечении 10^2-10^3 см² и плотности плазмы $10^{12}-10^{13}$ см⁻³. При таких параметрах установка может обеспечивать, например, до 50–150 кг¹⁵⁷Gd (до 15% в продукте) в год [158].

Необходимость нахождения оптимальных параметров обусловлена существенным их влиянием на процесс разделения. Так, авторами [159] теоретически установлено, что увеличение индукции магнитного поля приводит к увеличению селективности при нагреве ионов, что связано с увеличением расстояния между циклотронными частотами.

К основным достоинствам ИЦР-установок относят относительно малые размеры, возможность перестройки на другой изотоп, высокая степень разделения. Метод применялся для разделения изотопов Ca, Zn, Cd, Ba, Yb, Cr, Ni, Pd и др. При этом в некоторых случаях однократный коэффициент разделения достигал 24 [11]. Недостатками являются низкая производительность, большое энергопотребление по сравнению с промышленными способами.

Разрабатываются и другие магнитоплазменные методы сепарации изотопов, например, при движении ионов линейно [160]. Теоретические основы и обзор действующих установок для магнитоплазменного разделения изотопов приведены в работах [13, 161].

Исследуются также возможности изменения геометрии магнитного поля для эффективности метода. Использование встречных улучшения аксиальносимметричных магнитных полей описано авторами [162]. Показано, что метод позволяет осуществлять обогащение Li от 20 до 80% по легкому изотопу. Предполагаемый коэффициент разделения изотопов урана составит 30-40 при 1-2 ступенях и существенном снижении энергопотребления, по сравнению с (2, 5-4)промышленным центробежным методом раза). Использование остроугольной геометрии магнитного поля позволяет проводить одновременное выделение набора изотопов, как для легких, так и для тяжелых масс [163].

Сепарация изотопов может быть достигнута также при разложении газов в **плазме электронного пучка**, формируемого ускорителем. При разложении SF₆ с O_2 и H_2 в пучке ускорителя ТЭУ-500 (350–500 кВ, 60 нс, плотность тока 0,4 кА/см²) установлено, что содержание ³⁴S в образуемом в продуктах реакции SOF₂ увеличено в 1,8 раза по сравнению с природным [14].

При разложении CO₂ до CO в **СВЧ-разряде** наблюдалась сепарация изотопов углерода и кислорода [15]:

$$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}, E_{\partial ucc} = 5,5 \text{ }\text{3B},$$
 (1.36)

$$\text{CO}_2^* + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2, \Delta H = 0,3 \text{ }\text{3B}, E_{a\kappa m} = 1 \text{ }\text{3B}$$
 (1.37)

Обогащение изотопов, по-видимому, обусловлено разностью скоростей VV'релаксации для тяжелых и легких изотопов.

В исследовании применялся СВЧ-генератор (1,8 кВт, 2,4 ГГц). Расход газа составлял 0,1–0,3 л/с при P = 70–120 мм рт. ст. Установлено, что при энерговкладе 7 Дж/см² степень конверсии ¹³С¹⁶О₂ в 2,5 раза ниже, чем ¹²С¹⁶О₂.

Сепарация изотопов кислорода и углерода в тлеющем разряде в СО изучалась в работах [164, 165]. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6 – Схема экспериментальной установки для сепарации изотопов в

тлеющем разряде
Продуктами плазмохимических реакций являлись CO_2 и полимер, содержащий углерод и кислород и образующийся на стенках разрядной трубки. Коэффициент обогащения по ¹³С в полимере составлял 2,31. В CO_2 происходило обогащение по ¹⁸О (a = 1,37). Установлено, что коэффициенты обогащения увеличиваются при уменьшении тока разряда и выхода продуктов реакции [164]. Численный анализ процесса показал, что при оптимальной энергии электронов в плазме 1 эВ, коэффициент разделения по ¹³С может достигать 10 при его выходе в продуктах 0,5% [165].

Синтез окиси азота в дуговом разряде также селективен по изотопам [17]. Схема установки приведена на рисунке 1.7.



Рисунок 1.7 – Установка синтеза окиси азота

На рисунке 1.7 отмечены 1, 2 – баллоны с азотом и кислородом, 3 – смеситель, 4, 5, 6 – осушительные колонки, 7 – реометр, 8 – разрядник, 9, 11, 13, 15, 16, 17 – краны, 10 – азотная ловушка, 12 – манометр, 14 – дополнительный разрядник.

Образованную в разряде двуокись азота вымораживали, а затем снова раскладывали на азот и кислород в дополнительном разряднике. По результатам анализа установлено, что коэффициенты разделения для азота (¹⁵N) и кислорода (¹⁸O) соответственно равны 0,963 и 0,955.

Разделение изотопов азота наблюдалось и при синтезе окиси азота в ВЧФразряде [16]. Схема экспериментального реактора приведена на рисунке 1.8.



Рисунок 1.8 – Схема реактора для ВЧФ-разряда.

1 – металлическая камера, 2 – поджигающий электрод, 3 – электрод-форсунка, 4 – тефлоновый диск, 5 – смотровое окно, 6 – выходной патрубок

Возбуждение ВЧФ-разряда осуществлялось соприкосновением поджигающего электрода с электродом-форсункой, в результате чего возбуждался дуговой разряд ВЧ-тока. При отведении поджигающего электрода разряд переходил факельный. Для возбуждения разряда В использовался высокочастотный генератор 800 Вт, 25 МГц. Скорость газового потока через форсунку составляла 4 л/мин. Подача газа в разряд и вымораживание двусокиси азота (образованной окислением пробы) проводилось аналогично работе [17]. Для получения молекулярного азота из двуокиси азота осуществлялись следующие реакции:

$$H_2O_2 + 2NO_2 \rightarrow 2HNO_3, \qquad (1.38)$$

 $NO_3^- + сплав Деварда \rightarrow NH_3,$ (1.39)

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl + NaOBr \rightarrow N_2$$
 (1.40)

По результатам масс-спектрометрических исследований установлено, что коэффициент разделения по ¹⁵N составил 0,97. Однако, авторами делается предположение о кинетических изотопных эффектах на различных стадиях образования и разложения окиси азота.

По нашему мнению, разделение изотопов в ВЧФ-разряде также изучено недостаточно, хотя представляет интерес ввиду сравнительной простоты реализации метода. При этом сравнительно небольшой коэффициент разделения может быть увеличен с помощью оптимизации условий процесса.

Изотопные эффекты при проведении плазмохимических реакций являются перспективной областью научных исследований, стоящей на стыке плазмохимии и разделения изотопов. При этом возможные механизмы осуществления и оптимизации процессов изучены недостаточно. Исследования в этом направлении могут быть полезны для разработки новых энергоэффективных методов разделения изотопов и создания материалов с новыми свойствами.

1.6 Нуклеация и газификация углерода в низкотемпературной плазме

Плазменная обработка материалов нашла применение широкое В современной промышленности. Одним из наиболее популярных направлений (пленок, является синтез углеродных материалов алмазов, нанотрубок, фуллеренов и др.), в связи с чем проводится большое количество научных исследований по данной тематике. Наш интерес обусловлен схожестью процессов и условий образования и окисления углеродной фазы.

В работе [166] описаны результаты теоретических исследований кинетики образования углеродного пара в ВЧИ-плазмотроне. При вводе углеродного порошка в высокотемпературный поток частицы нагреваются и сублимируют. Унос массы материала с поверхности углерода определялся по формуле Кнудсена-Ленгмюра:

$$\dot{m} = \frac{a_e}{4} \sqrt{\frac{8m}{\pi k T_{\omega}}} P_s \left(T_{\omega} \right) \left(1 - \frac{P}{P_s} \sqrt{\frac{T_{\omega}}{T}} \right), \tag{1.41}$$

где $a_{\rm e}$ – вероятность адсорбции углерода на частицах углерода, m – масса молекул буферного газа, k – постоянная Больцмана, T_{ω} – температура поверхности частицы углерода, T и P – температура и давление на внешней границе слоя Кнудсена, $P_{\rm s}(T_{\omega})$ – давление насыщенных паров:

$$P_{s}(T_{\omega}) = 5 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{90000}{T_{\omega}}\right).$$
(1.42)

Уравнение изменения радиуса частицы при сублимации:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\dot{m}}{\rho_s},\tag{1.43}$$

где ρ_s – плотность углерода.

В результате численного расчета установлено, что эффективность сублимации углерода растет с увеличением температуры и давления в плазме, при использовании в качестве плазмообразующего газа наименьших по массе, а также при уменьшении размеров исходного порошка [166].

Экспериментальное исследование процессов сублимации и горения порошка углерода в высокотемпературной струе показало, что при T<1800 К процесс горения углерода происходит как на его поверхности [167]:

$$C + O_2 = CO_2, +395$$
кДж/моль (1.44)

$$2C + O_2 = 2CO, +219$$
кДж/моль (1.45)

$$CO_2 + C = 2CO, -175,5$$
кДж/моль (1.46)

так и в газовой фазе:

$$2CO + O_2 = 2CO_2,$$
 (1.47)

При более высоких температурах возможно образование двойного слоя, в котором кислород расходуется только на доокисление CO, а углерод взаимодействует с CO₂.

При протекании поверхностных реакций в объеме частицы возникают градиенты концентрации и температуры, в результате которых происходит диффузия атомов на поверхность, которую можно описать законом Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \qquad (1.48)$$

где D_c – коэффициент диффузии.

Для дугового разряда в азоте установлено, что масса сублимируемого углерода увеличивается с ростом начальной массы образца, с ростом скорости потока. Показано, что при T = 2500-4000 К скорость диффузии велика. Процесс

горения углерода также определяется диффузией кислорода в область горения [167].

Анализ влияния реакции взаимодействия углерода с углекислым газом на процесс окисления углерода проведен в работах [168, 169]. В работе рассматриваются реакции (1.44–1.46). Показано, что с ростом температуры концентрация кислорода у поверхности частицы будет уменьшаться. Для низких температур основными являются реакции (1.44, 1.45). При повышении температуры увеличивается влияние реакции (1.46). Далее, концентрация углекислого газа будет уменьшаться, а угарного газа – возрастать. Установлено, что окисление происходит только для поверхностных слоев углерода, причем имеет диффузионный и кинетический режимы [168].

Установлено, что скорость газификации частицы углерода увеличивается при понижении температуры и достигает максимальных значений при минимальном расстоянии до частицы [169]. Скорость газификации достигает максимальных значений в приповерхностных слоях частицы, существенно снижаясь к ее центру. При этом увеличение давления и температуры печи также увеличивает скорость процесса.

Модель газификации углерода в парах воды рассмотрена в [170]. В модели учитываются процессы тепло- и массопереноса внутри частицы и в потоке. В основе модели лежит предположение, что пары воды диффундируют внутрь частицы, где реагируют. Продукты реакции выводятся диффузией и конвективными потоками. В процессе учитывались следующие реакции:

$$C + H_2 O \rightarrow CO + H_2, \tag{1.49}$$

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2, \tag{1.50}$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO_2, \tag{1.51}$$

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \to \mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2. \tag{1.52}$$

Модель учитывает уравнения диффузии, теплопроводности и неразрывности. По результатам моделирования установлено, что скорость газификации частицы углерода растет с увеличением парциального давления водяного пара, а также с увеличением внутренней поверхности частицы, давлением, размера частицы, температуры печи. Получены также зависимости состава продуктов реакции от температуры частицы для разных давлений, температур печи. В газовой фазе над частицей будет преобладать CO₂, концентрация CO падает с увеличением расстояния до частицы.

Экспериментальное исследование газификации углерода в потоке азота проведено авторами работы [171]. Для диапазона температур 1600–2300 К при давлении 1000 Па получены зависимости скорости газификации от температуры поверхности. Скорость газификации графита В-2 уменьшается с ростом давления и слабо возрастает с ростом температуры. Для графита ГМЗ и углеродного композиционного материала слабо убывает с ростом температуры. Показано, что скорость газификации в потоке азота ниже на 1–2 порядка чем в воздушной струе.

Модель образования нанотрубок и фуллеренов в дуговом разряде приведена в работе [172]. При моделировании использовался метод крупных частиц, позволяющий оценивать характер столкновений, а также определять области формирования кластеров.

Равновесный состав углеродной низкотемпературной плазмы рассчитан авторами [173]. В работе учитывалось 8 компонент: С, С₂, С₃, С₄, С₅, C⁺, C₂⁺, е. Описаны уравнения сохранения массы, электронейтральности. Рассчитаны зависимости концентраций компонент и эффективного показателя адиабаты от температуры. Показано, что при температурах менее 4000 К в потоке будет происходить конденсация углеродных структур.

В работе [174] показано, что в тлеющем разряде формируются конвективные потоки, выносящие частицы из высокотемпературной области разряда. Коагуляция частиц происходит за границами разряда. Приведена модель коагуляции дисперсных частиц в потоке, учитывающая скорости частиц и потока, их количество и гранулометрический состав.

При диссоциации до угарного газа энергия, необходимая для осуществления одного акта разложения составляет 2,9 эВ [175]:

$$\mathrm{CO}_2 \to \mathrm{CO} + 1/2\mathrm{O}_2. \tag{1.53}$$

Реакция (1.53) осуществляется через колебательно-возбужденные состояния углекислого газа по схеме:

$$\text{CO}_2^* \to \text{CO} + 1/2\text{O}_2, 5,5 \text{ }_{3}\text{B},$$
 (1.54)

$$O + CO_2^* \rightarrow CO + O_2, 0,3 \text{ } 3B. \tag{1.55}$$

Каналы потери энергии электронами угарного газа приведены на рисунке 1.9.



Рисунок 1.9 – Распределение энергии по различным каналам возбуждения

Интерес представляет также процесс разложения CO₂ на углерод и молекулярный кислород, для чего требуется энергия порядка 11,5 эВ. До полного разложения необходимо осуществление реакции диспропорционирования угарного газа:

$$CO^* + CO^* \rightarrow C + CO_2, 6 \Im B. \tag{1.56}$$

В плазме углекислого газа процесс будет затрудняться обратной реакцией, для чего следует осуществлять отвод или закалку углерода.

Определены КПД различных способов плазменного разложения CO₂ [175]. Так, для дугового разряда КПД не превышает 15% при теоретически возможном 43%. Для тлеющего разряда 0,6–8%, в плазменно-пучковом разряде 20–50%, что связано с эффективной диссоциацией через колебательное возбуждение.

Более эффективны ВЧ и СВЧ-разряды пониженного (30–200 Торр) давления, в которых разложение достигает 60–80 %. Обзор различных способов плазменного разложения CO_2 проведен в работе [176]. Показаны варианты дуговых, высокочастотных установок, барьерного разряда. Авторами предлагается использование плазменного факела туннельного типа, в котором CO_2 подается в реактор через центральное сопло. Схема реактора показана на рисунке 1.10. Предложенная установка также позволяет осуществлять процесс напыления пленок различного состава.



Рисунок 1.10 – Схема реактора с факелом туннельного типа

Процесс разложения диоксида углерода в аргоновой плазме дугового разряда 4,9 кВт подробно описан авторами [177]. Схема использованного экспериментального реактора приведена на рисунке 1.11.



Рисунок 1.11 – Схема экспериментального дугового реактора

Был рассчитан равновесный состав системы при разных температурах, включающий также СО, О₂, О, С. Были определены степени разложения СО₂ в разных температурных зонах реактора, константы скоростей реакции для различных плазмообразующих газов. Наиболее эффективная диссоциация (до C) происходит в зоне смешения CO₂ с плазмообразующим газом, что подтверждается спектроскопическими измерениями. Процесс разложения может быть затруднен окислением образованного угарного газа, поэтому сделан вывод о необходимости закалки продуктов реакции.

Процесс разложения углекислого газа в емкостном высокочастотном разряде при пониженном давлении (5–60 Торр) описан в работе [178]. Показано, что процесс разложения определяется столкновениям молекул газа с электронами и образованием возбужденного состояния. Энерговклад, необходимый для разложения CO₂ составляет 15 эВ/моль.

При взаимодействии углеродного материала, содержащего нанотрубки и аморфный углерод, с кислородом присутствуют несколько стадий [179]. Выделяют следующие: десорбция газов из образца (I), адсорбция кислорода из плазмы (II), замена адсорбированного O_2 на O, O^+, O^{2+} (III-1), начало химического взаимодействия атомарного углерода с кислородом (III-2), замедление химического взаимодействия, окисление нанотрубок (IV), адсорбция кислорода на поверхности нанотрубок. Процесс проиллюстрирован на рисунке 1.12.



Рисунок 1.12 – Процесс окисления образцов

Таким образом, показано, что скорость испарения углеродных материалов с сильными межатомными связями меньше, чем для аморфного углерода.

По результатам проведенного обзора литературы можно отметить, что отдельные элементы разрабатываемой нами темы достаточно изучены, однако общая картина наших исследований является новой.

Ряд явлений изучен для систем, значительно отличающихся от ВЧФ-разряда. Так, влияние магнитного поля на скорость протекания химических реакций хорошо изучено только для жидких сред. Использование плазменных условий для проведения селективных по изотопам химических реакций в магнитном поле является слабоизученным направлением. При этом большое значение будут иметь моделирование процесса и контроль его проведения.

ГЛАВА 2 Моделирование плазменных процессов в аргоновой и гелиевой плазме, содержащей пары углерода

Теоретическое исследование процесса неполного окисления изотопов углерода в плазменных условиях во внешнем магнитном поле включает в себя ряд отдельных задач.

Во-первых, необходимо определить состав образующихся компонентов плазменной системы. Рассматривая их распределение по температуре, можно установить процессы, приводящие к появлению или исчезновению определенных веществ. Определение состава компонентов и основных реакций, по которым происходит перераспределение изотопов в плазменной системе, рассмотрено в первом параграфе данной главы.

Во-вторых, необходима оценка влияния газодинамики плазменного потока на процессы окисления при распространении в реакторе, а также при отборе проб. Движение плазменного потока в реакторе и при его отборе рассмотрены во втором параграфе.

В-третьих, необходимо описать влияние магнитного поля на протекающие химические процессы ДЛЯ моделирования парамагнитных явлений И молекулярной динамики В исследуемой плазменной системе. Описание парамагнитных явлений приведено в третьем параграфе данной главы.

Исходные данные для моделирования определяются из условий проведенных нами экспериментальных исследований. В работе использовался ВЧФ-разряд, создаваемый в кварцевом плазмохимическом реакторе при помощи ВЧ генератора (ВЧГ-2, 27 МГц, 4 кВт) с графитового электрода (рисунок 2.1). Также приведены траектории реагентов плазмохимических процессов.

В качестве плазмообразующих смесей использовались различные составы, включающие Ar, He, C, CO₂, O₂ [180–182]. Плазмообразующая смесь подавалась тангенциально в нижнюю часть плазмохимического реактора. Использование инертных газов в составе смеси обусловлено их низким потенциалом ионизации $(E_{\rm Ar} = 15,75 \ \text{эB}, E_{\rm He} = 24,47 \ \text{эB})$. Это приводит к облегчению условий для пробоя при возбуждении ВЧФ-разряда. С другой стороны, инертные газы не образуют с кислородом и углеродом устойчивых соединений, и поэтому не влияют на кинетику окисления углерода.

Известно, что в ВЧФ-разряде на чистом аргоне газовая температура достигает 2000 К, на гелии – 900 К [183]. Для молекулярных газов эта величина достигает 3000–5000 К. При этом добавка даже малого количества молекулярного газа в атомарный ведет к существенному увеличению газовой температуры в разряде. Температура в осевой части ВЧФ-разряда и в области отбора может достигать 3500 К для смесей газов. На конце ВЧФ-разряда высокотемпературная осевая часть переходит в сравнительно низкотемпературную диффузную оболочку. Далее происходит рассеяние разряда. Поэтому нижняя граница температуры 300 К. Исследования проводились при атмосферном давлении.

На рисунке 2.1 цифрами обозначены: 1 – кварцевая труба, 2 – тефлоновый фланец, 3 – графитовый электрод, 4 – патрубок для подачи плазмообразующего газа, 5 – плазмообразующий газ, 6 – канал разряда, 7 – диффузная оболочка разряда, 8 – пары углерода, 9 – постоянный магнит.



Рисунок 2.1 – Схема плазмохимического реактора

Плазмохимический реактор собран на основе кварцевой трубы с внутренним диаметром 42 мм и длиной 1000 мм. Образующийся дисперсный углерод оседает на стенках плазмохимического реактора в виде сажи. Для этого снаружи стенки плазмохимического реактора обдуваются потоком холодного воздуха. При этом температура внутренней стенки реактора не превышает 1000 К. На верхней части кварцевой трубы предусмотрена водяная рубашка охлаждения длиной до 400 мм. При этом происходит окончательная конденсация остаточных паров углерода из канала ВЧФ-разряда. В диффузной оболочке ВЧФ-разряда газовый поток охлаждается до температур ниже 2000 К. Поэтому остаточные пары углерода конденсируются и оседают на холодных стенках реактора.

В нижней части реактора расположен фторопластовый фланец, в пазы которого вставляется кварцевая труба, а в центральное отверстие – высоковольтный электрод диаметром 10 мм. Высоковольтный электрод выполнен из меди и с верхнего конца имеет отверстие диаметром 6 мм. Стыки между соединениями фланец-труба и фланец-электрод герметизированы с помощью сантехнического фума.

В центральное отверстие медного электрода вставляется графитовый цилиндр диаметром 6 мм и закрепляется с помощью радиального винта.

С наружной стороны плазмохимического реактора устанавливаются два постоянных магнита. Использовались два типа постоянных магнитов: с остаточной намагниченностью 1,2 Тл и 0,2 Тл.

Предусмотрена возможность синхронного перемещения магнитов вдоль и перпендикулярно оси трубы плазмотрона. Для предотвращения перегрева магниты расположены в латунных кюветах с водой.

Плазмообразующая смесь подается тангенциально с диаметральнопротивоположных сторон через фторопластовый фланец, расположенный внизу кварцевой трубки. Компоненты плазмообразующей смеси вначале смешиваются в одном трубопроводе и разделяются на два патрубка для подачи газа. Для контроля расходов газов используются поплавковые ротаметры.

Отбор газовых проб из факельного разряда проводили при помощи загнутого цилиндрического пробоотборника.

49

2.1 Термодинамические свойства исследуемых систем

Моделирование равновесного состава системы является важным инструментом для определения процессов, протекающих в плазменных средах. Нами проводилось моделирование равновесного состава исследуемых плазменных систем: Ar-C, Ar-CO₂, Ar-C-CO₂, Ar-C-O₂, He-C-O₂, с целью определения составов, оптимальных для проведения процесса перераспределения изотопов углерода между газовой и дисперсной фазами.

Система Ar–C. Изучение равновесного состава системы Ar–C представляет интерес для определения температурного диапазона нахождения атомарного углерода и его кластеров, образующих при понижении температуры дисперсную фазу, которая может участвовать в процессе окисления. Для определения равновесного состава использовался кинетический подход, описанный в 1 главе диссертации. Учитываемые реакции приведены в таблице А.1.

Нами была составлена компьютерная программа на языке Си, использующая алгоритм решения, предложенный в [92]. В результате численного решения определен равновесный состав системы, приведенный на рисунке 2.2 [180].



Рисунок 2.2 – Равновесный состав системы Ar–C (1%) при *P* = 1 атм (уравнения химической кинетики)

Изменение концентрации атомарного аргона в системе связано с ионизацией,

переходами ионизированное и возбужденное состояния. Уменьшение В концентрации атомарного углерода при понижении температуры может происходить только за счет образования конденсированной фазы. В области высоких температур часть вещества находится в ионизованном состоянии. При этом концентрации ионизованных атомов в ВЧФ-разряде, а также атомов в метастабильном и возбужденном состояниях относительно невелики, и не влияют напрямую на скорость процесса окисления углерода.

Недостатком определения равновесного состава системы при помощи уравнений химической кинетики является недостаточность известных данных по кинетике протекания химических реакций, что делает невозможным учет множества протекающих процессов. Например, в данном случае невозможно показать образование дисперсного углерода. Кроме того, система дифференциальных уравнений для многих компонентов очень чувствительна к входным параметрам и может приводить к нефизическим решениям.

Для получения более полной информации о составе системы Ar–C можно использовать программу ТЕРРА, описанную в главе 1. Распределение концентраций компонентов системы по температуре показано на рисунке 2.3.



Рисунок. 2.3 – Равновесный состав системы Ar–C (1%) при P = 1 атм (ТЕРРА)

Образование дисперсной фазы начинает происходить при достаточно высоких температурах. При этом содержание атомарного углерода и его

кластеров существенно снижается при понижении температуры. Влияние ионизированных компонент на химические процессы незначительно вследствие малой концентрации.

Следовательно, для организации процесса окисления атомарного углерода необходим ввод окислителя преимущественно в высокотемпературную область. При этом необходимо избегать окисления дисперсной фазы, для чего следует уменьшать количество окислителя в низкотемпературных областях ВЧФ-разряда.

Система Ar–CO₂. Для изучения процесса окисления углерода в плазме ВЧФразряда были рассмотрены различные варианты его введения в разряд. Одним из них является ввод углерод-содержащего газа, который в процессе развала может высвободить атомарный углерод. Удобным является использование диоксида углерода, который в своем составе имеет также кислород, который возможно использовать в качестве окислителя.

Для оценки возможности получения углерода в результате развала углекислого газа в ВЧФ-разряде, рассмотрена система, содержащая 82% Ar и 18% СО₂, что соответствует экспериментальным данным (рисунок 2.4).

В температурном диапазоне 700–3500 К в системе имеют место химические реакции, приводящие к образованию угарного газа, кислорода, озона и атомарного углерода.



Рисунок 2.4 – Равновесный состав системы Ar (82%)–CO₂ (18%) при P = 1 атм

Основные химические реакции, протекающие в системе Ar–CO₂, приведены в таблице А.3 [184]. В исследуемой системе также имеют место реакции, приведенные в таблице А.1.

Как и в системе Ar–C, концентрации ионизированных компонент в исследуемом температурном диапазоне незначительны. Основными реакциями, приводящими к образованию атомарного углерода, являются:

$$CO_2 + Ar \rightarrow CO + O + Ar,$$
 (A.1)

$$CO_2 \rightarrow CO + O,$$
 (A.2)

$$CO + Ar \rightarrow C + O + Ar,$$
 (A.3)

$$CO \to C + O. \tag{A.4}$$

Ввиду малой степени ионизации в ВЧФ-разряде (менее 1%), вклад ионномолекулярных и электронно-молекулярных реакций невелик из-за малой вероятности столкновений таких реагентов.

Энергия связи между кислородом и углеродом в углекислом газе для исследуемого температурного диапазона составляет 798 кДж/моль. Энерговклад в ВЧФ-разряде превышает данную величину, что позволяет говорить о возможности протекания реакций (А.1) и (А.2).

С другой стороны, энергия полной диссоциации угарного газа равна 11,5 эВ [175]. Очевидно, что образование атомарного углерода в результате разложения угарного газа при данных условиях затруднено. Поэтому доля атомарного углерода в равновесном составе системы Ar–CO₂ незначительна. Следовательно, углекислый газ не подходит в качестве единственного источника углерода для последующего окисления.

Система Ar–C–CO₂. По результатам рассмотрения системы Ar–CO₂ очевидно, что необходим дополнительный подвод углерода в систему. Вместе с этим, необходимо наличие окислителя в количестве, достаточном для окисления части атомарного углерода, и недостаточном для окисления образующейся в разряде дисперсной фазы. В связи с этими требованиями, нами было проведено моделирование равновесного состава системы Ar–C–CO₂ (рисунок 2.5) [185, 186].



Рисунок 2.5 – Равновесный состав системы Ar (81,5%) – C (0,5%) – CO₂ (18%)

При добавлении в систему атомарного углерода происходит интенсивное образование конденсированной дисперсной фазы углерода при понижении температуры с 1500 до 800 К [187]. Экспериментально это было реализовано использованием графитового электрода, с которого возбуждался ВЧФ-разряд. При температурах ниже 800 К практически весь неокислившийся углерод находится в дисперсной фазе. Такие температуры могут быть достигнуты в диффузной оболочке ВЧФ-разряда, а также в верхней его части. Наибольшая концентрация атомарного углерода достигается в области высоких температур, соответствующей осевой части ВЧФ-разряда.

Так как в системах $Ar-CO_2$ и $Ar-C-CO_2$ зависимости концентрации углекислого газа от температуры практически одинаковы, а энергия диссоциации угарного газа в исследуемом температурном диапазоне велика, то можно предполагать, что вклад распада угарного газа в образование дисперсной фазы по реакции (A.3) невелик. Реакции (A.16), (A.17), (A.19), (A.21) также не будут существенно влиять на образование углерода из-за малой концентрации свободных электронов при низких температурах. Следовательно, атомарный углерод может поступать в плазму только путем вырывания с поверхности графитового электрода под действием сил ВЧ электрического поля.

После отрыва атомарного углерода от графитового электрода возможно

протекание двух параллельных процессов: образования дисперсной фазы и окисления углерода.

Образование дисперсной фазы может начинаться по реакциям (А.22) и (А.23). В дальнейшем, если образовавшийся многоатомный радикал углерода будет сталкиваться преимущественно с себе подобными, то образовавшаяся углеродная конденсированная частица будет диффундировать через диффузную оболочку разряда в направлении стенок реактора, где возможно ее оседание.

Если концентрация окислителя (O_2 , CO_2) в диффузной оболочке ВЧФразряда (T < 1500 K) велика, то в результате столкновений с ним многоатомные радикалы углерода будут окисляться по реакциям (A.14), (A.10), а образование дисперсной фазы будет затруднено. Образовавшиеся оксиды углерода будут двигаться в диффузной оболочке и в потоке газа на периферии реактора. Очевидно, что для проведения селективного по изотопам окисления атомарного углерода необходимо, чтобы концентрация кислорода в диффузной оболочке была минимальной.

Если первое столкновение атома углерода произойдет с радикалом окислителя, то в результате столкновения будет образована молекула газа. Согласно рисунку 2.5, в высокотемпературной области существенны концентрации О, О₂, СО и СО₂.

При столкновении углерода с атомарным кислородом будет происходить реакция образования угарного газа (А.15). При этом, обратный процесс будет затруднен. В дальнейших столкновениях с атомарным или молекулярным кислородом будет происходить доокисление по реакциям (А.13) или (А.11) соответственно. При столкновении с атомарным углеродом возможно образование также молекулы C_2O , однако константа скорости подобной реакции сравнительно мала (менее 10^{-31} см⁶/с) [188].

При столкновении атома углерода с молекулярным кислородом будет происходить образование угарного газа по реакции (А.14). Дальнейшее доокисление угарного газа описано выше.

Если первое столкновение атомарного углерода произойдет с молекулой

углекислого газа, то наиболее вероятно образование двух молекул СО (А.10).

Селективными по изотопам углерода являются радикальные процессы (А.14) и (А.15) [181]. При этом концентрация окислителя должна быть существенно меньше концентрации атомарного углерода, так как в противном случае окислению подвергнется весь атомарный углерод и селективность реакций по изотопам будет потеряна.

Кроме того, сепарация изотопов при образовании угарного газа по реакциям (А.14) и (А.15) будет уменьшаться за счет разбавления образовавшегося газа угарным газом, получающимся по реакции (А.10). Вклад этой реакции будет увеличиваться при понижении температуры с 2900 К.

На основе рассмотрения равновесного состава системы Ar–C–CO₂ для исследуемого температурного диапазона можно предполагать, что использование углекислого газа в качестве компонента исходной смеси для окисления атомарного углерода затруднено ввиду возможно малой сепарации изотопов. Результаты оптимизации условий протекания процессов в данной системе описаны нами в работе [187].

Система Ar-C-O₂. При рассмотрении предыдущих систем установлено, что при разложении углекислого газа в ВЧФ-разряде образуется атомарный кислород, который можно использовать для селективного по изотопам окисления углерода. Однако дальнейшее разложение угарного газа затруднено ввиду невозможности ВЧФ-разряде требуемых температур. достижения В Решением является использование чистого кислорода для окисления углерода, испаряющегося с графитового электрода. Равновесный состав системы Ar-C-O₂ показан на рисунке 2.6. При существенном превышении концентрации кислорода над концентрацией углерода дисперсной фазы не образуется, т.е. происходит полное окисление всего углерода, находящегося в системе. При этом селективность по изотопам углерода в реакциях окисления будет потеряна. Поэтому необходим поиск концентраций углерода и кислорода, при которых в системе присутствуют конденсированная дисперсная фаза углерода и моноокись углерода. При этом концентрация угарного газа должна превышать концентрацию углекислого газа,



что свидетельствует о недостатке кислорода в плазмообразующей смеси.

Рисунок 2.6 – Равновесный состав системы Ar (81,5%) – C (0,5%) – O₂ (18%)

Оптимизация соотношения С– O_2 . Единственным источником поступления углерода в ВЧФ-разряд является его атомизация с графитового электрода. Концентрация углерода в плазме зависит от выходных электрических параметров ВЧ тока. Наиболее эффективный режим генерации плазмы достигается при определенных параметрах выходного колебательного контура генератора. При этом разряд возбуждается на основной рабочей частоте генератора и протекает стабильно. После короткого периода разогрева (до 30 с) количество атомарного углерода в смеси постоянно. Таким образом, для определения оптимальной смеси кислорода и углерода возможно изменение только концентрации кислорода в исходной плазмообразующей смеси.

На рисунке 2.7 показаны равновесные составы системы Ar–C–O₂ при различной концентрации кислорода в исходной смеси. Критерии оптимизации соотношения кислорода и углерода в плазме можно описать следующими выражениями:

$$N_{co} > N_{co},$$
 (2.1)

$$N_o > N_{o_2}, \qquad (2.2)$$

$$N_{C(\kappa)} \to \infty,$$
 (2.3)

$$N_{CO} \to \infty$$
. (2.4)

Для лучшего отображения диаграмм из них убраны концентрации аргона, а также молекулярных радикалов углерода, в значительной степени образующихся в некоторых случаях (рисунки. 2.7, *в* и 2.7, *г*).



Рисунок 2.7 – Равновесные составы системы Ar–C–O₂ при различном соотношении C:O₂. a) 1:2,6; б) 1:2; в) 1:1; г) 1:0,5

Из 2.7 существенного рисунка видно, что В случае превышения концентрации кислорода над концентрацией углерода концентрация углекислого газа значительна и в широком диапазоне температур (T = 300-2500 K) превышает концентрацию угарного газа (рисунок 2.7, а). Концентрация молекулярного кислорода превышает концентрацию атомарного кислорода. Следовательно, кислород в системе данного состава находится в избыточном количестве, в результате чего большая часть образующейся в системе дисперсной фазы будет окислена. Это не позволит достигнуть перераспределения изотопов углерода между газовой и дисперсной фазами.

При уменьшении концентрации кислорода в смеси равновесие сдвигается в сторону образования угарного газа и дисперсной фазы углерода (рисунок 2.7, *б*).

На большей части температурного диапазона концентрация СО примерно равна концентрации СО₂, что является следствием нехватки свободного кислорода для полного доокисления газа.

При равном количестве атомарного углерода и кислорода в смеси в системе наблюдается резкое снижение концентрации угарного газа и увеличение концентрации конденсированной дисперсной фазы углерода при высоких температурах (рисунок 2.7, β). В системе также присутствует значительное количество молекулярных радикалов углерода. При этом концентрация угарного газа достаточно велика в диапазоне T = 850-3500 К. Таким образом, в системе создается существенный недостаток кислорода.

Дальнейшее понижение концентрации кислорода в исходной смеси приводит к превышению концентрации дисперсной фазы над концентрацией газовой фазы (рисунок 2.7, *г*). При этом эффективность процесса изотопного перераспределения будет уменьшаться в связи с меньшим количеством образующейся газовой фазы.

Таким образом, установлено, что оптимальным составом для проведения селективного по изотопам процесса неполного окисления атомарного углерода при атмосферном давлении является $C:O_2 \approx 1:1$. При изменении давления в системе соотношение между компонентами равновесного состава системы, в целом, сохраняется.

Система He–C-O₂. Ввиду малых количеств получаемого угарного газа задача накопления полученной газовой фазы является актуальной. Система концентрирования отобранной пробы основана на конденсации углеродсодержащих газов из смеси в азотной ловушке. При этом, если основным компонентом углерод-содержащей газовой фазы является моноокись углерода, то вымораживание его из смеси с аргоном может быть затруднено вследствие более высокой температуры кипения аргона. Использование гелия в качестве одного из плазмообразующих газов может решить данную проблему. Температуры кипения газов приведены в таблице 2.1.

Газ	<i>Т</i> _{кип} , °С
Аргон	-185,85
Гелий	-268,9
Угарный газ	-191,5
Углекислый газ	-78,5
Азот	-195,75

Таблица 2.1 – Температуры кипения газов

Равновесный состав системы He–C–O₂ при атмосферном давлении представлен на рисунке 2.8. Из диаграммы убраны концентрации He и молекулярных радикалов углерода.



Рисунок 2.8 – Равновесный состав системы с Не (С:О₂ = 1:1)

При сравнении рисунков 2.7, *в* и 2.8 видно, что в системе, где основным плазмообразующим газом является Не, концентраций компонентов ниже до 2 порядков, по сравнению с Ar–системой. Однако соотношение между компонентами остается таким же, как и для Ar–C–O₂.

Таким образом, при помощи термодинамического моделирования равновесного состава реагирующих систем определены состав их компонентов, а также химические реакции, участвующие в процессе перераспределения изотопов

углерода между фазами.

2.2 Газодинамика и химические процессы

Для моделирования различных физико-химических процессов, в том числе распространения потоков газов или жидкостей разработаны ряд мощных вычислительных пакетов. Одним из наиболее удобных является пакет ANSYS, включающий в себя различные модули для решения дифференциальных уравнений методом конечных элементов применительно к физическим задачам.

При проведении селективного по изотопам плазмохимического окисления атомарного углерода важной задачей является сохранение измененного изотопного состава продуктов реакций (дисперсная фаза, угарный или углекислый газы). Одним из решений может быть изменение конструкции плазмохимического реактора с целью уменьшения окисления образовавшейся дисперсной фазы газовой смесью с кислородом, находящейся между стенками реактора и ВЧФ-разрядом.

Важна также закалка продуктов плазмохимических реакций при отборе газовой фазы. С помощью резкого понижения температуры возможно уменьшение скоростей протекания химических реакций, например окисления дисперсной фазы, распространяющейся в ВЧФ-разряде. Использование пробоотборника с закалочным устройством позволяет значительно увеличить точность анализа состава пробы за счет существенного замедления химических превращений [189]. Поэтому увеличится соответствие состава анализируемой пробы составу газовой фазы плазмы в области отбора.

2.2.1 Моделирование и оптимизация газодинамики при отборе газовых проб

При отборе газовых проб для анализа состава высокотемпературных потоков известен метод молекулярных пучков, в котором пробу газа пропускают через несколько последовательно установленных диафрагм. Размеры отверстий в

диафрагмах при этом сравнимы с длинами свободного пробега молекул. Давление диафрагмами, образованных понижается по направлению В камерах, К ионизационной системе масс-спектрометра [190]. Несмотря на удобство метода, гетерогенной применимость анализа плазмы ограничена его для из-за возможности засорения отверстий дисперсными частицами. Также существенным недостатком может являться малое количество молекул в формируемом пучке, что увеличивает время отбора либо требует использования аналитической аппаратуры очень высокой точности.

Для оценки влияния газодинамических процессов на химические реакции при отборе проб, нами было проведено численное моделирование температур в пробоотборнике. Также было рассчитано изменение температуры газового потока при использовании отборника с насадкой в виде сопла Лаваля, позволяющего значительно сократить время закалки и понизить температуры потоков [181, 189].

При проведении эксперимента 25 л Ar, содержащего до 0,1% кислорода подавалось тангенциально в нижнюю часть плазмохимического реактора через отверстия во фланце в течение 3 минут. Газовый поток, двигаясь тангенциально вдоль оси реактора, способствует радиальному сжатию и осевому вытягиванию плазменного канала ВЧФ-разряда. Определенная трековым методом скорость газового потока в реакторе составляла 0,2–0,5 м/с. В разряде происходит реакция окисления атомарного углерода, в результате которой образуется СО. Вблизи окончания разряда температура плазменного потока существенно уменьшается. Отбор пробы производили из ВЧФ-разряда при помощи Г-образного кварцевого пробоотборника (d = 1 см), установленного вертикально по оси плазменного канала. Температура в области отбора не превышала 2000 К.

Газовая температура в ВЧФ-разряде существенно снижается в радиальном направлении [183]. Это обусловливает существование высоконагретой осевой части разряда и менее нагретой диффузной оболочки. Поэтому степень расширения газа в плазменном потоке будет зависеть от диаметра разряда. Экспериментально измеренный нами общий диаметр разряда не превышал 2 см, при этом диаметр высокотемпературного канала разряда не превышал 1 см.

62

Равновесный состав компонентов плазменной системы примерно соответствует приведенному на рисунке 2.7, *в*. Основные физико-химические процессы в исследуемой системе показаны в таблице А.3. Из анализа равновесного распределения компонентов следует, что для консервации газового состава системы, включающей Ar, CO, O₂ и дисперсный углерод, необходимо снизить газовую температуру в отбираемой пробе до 800–850 К [189].

Движение потока описывается уравнением Навье-Стокса [191]:

$$\rho\left(\vec{u}\cdot\nabla\right)\vec{u} = \nabla\left[-p\vec{I}+\vec{\tau}\right]+\vec{F},\qquad(2.5)$$

$$\nabla \left(\rho \cdot \vec{u} \right) = 0, \qquad (2.6)$$

где ρ – плотность газовой смеси, кг/м³, p – давление, Па, \vec{i} – единичный тензор, \vec{u} – вектор скорости, м/с, ∇ – оператор набла, \vec{F} – вектор массовых сил, Н, $\vec{\tau}$ – тензор вязких напряжений, Па:

$$\vec{u} = u_x \vec{i} + u_y \vec{j}, \qquad (2.7)$$

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial y}\vec{j}, \qquad (2.8)$$

$$\vec{F} = F_x \vec{i} + F_y \vec{j} , \qquad (2.9)$$

$$\vec{\tau} = \mu \left(\nabla u + \left(\nabla u \right)^T \right) - \frac{2}{3} \mu \left(\nabla \vec{u} \right) \vec{I} , \qquad (2.10)$$

где µ – динамическая вязкость газа, *Т* – символ транспонирования.

Связь температуры газа с параметрами движения определяется через первый закон термодинамики:

$$\rho C_p \vec{u} \nabla T_g = \nabla \cdot \left(k \nabla T_g \right) + Q + Q_{vh} + W_p, \qquad (2.11)$$

где C_p – удельная изобарная теплоемкость, Дж/(кг·К), T_g – температура, К, k – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), Q – плотность потока тепла от внешних источников, Вт/м³,

$$Q_{vh} = \tau : \nabla \vec{u} , \qquad (2.12)$$

$$W_{p} = \frac{T_{g}}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T_{g}} \right) \bigg|_{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla p \right).$$
(2.12)

Показатель адиабаты для смеси двух газов может быть определен как:

$$\gamma_{mix} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{v_1 \cdot C_{p1} + v_2 \cdot C_{p2}}{v_1 \cdot C_{v1} + v_2 \cdot C_{v2}},$$
(2.13)

где C_v – удельная изохорная теплоемкость, Дж/(моль·К), v_1 , v_2 – объемные доли 1 и 2 газов, C_{p1} , C_{p2} – удельные изобарные теплоемкости 1 и 2 газов, C_{v1} , C_{v2} – удельные изохорные теплоемкости 1 и 2 газов,

$$C_p = \frac{i+2}{2} \cdot \frac{R}{M_g}, \qquad (2.14)$$

$$C_{v} = \frac{i}{2} \cdot \frac{R}{M_{g}}, \qquad (2.15)$$

где R – универсальная газовая постоянная, M_g – молярная масса газа, i – степень свободы (для Ar = 3, для CO = 5).

Для смеси Ar и CO:

$$\gamma_{mix} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{v_{Ar} \cdot C_{pAr} + v_{CO} \cdot C_{pCO}}{v_{Ar} \cdot C_{vAr} + v_{CO} \cdot C_{vCO}} \bigg|_{v_{CO} \to 0} = \frac{5}{3} \approx 1,66$$
(2.16)

При моделировании охлаждения газа при распространении в пробоотборнике динамическая вязкость определялась по формуле Сазерленда:

$$\mu = \mu_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, \qquad (2.17)$$

где µ₀ – вязкость газа при начальной температуре, *T*₀ – начальная температура, *C* – постоянная Сазерленда, зависящая от вида газа и определяемая по соотношению:

$$\tilde{N} \approx 1.4T_{\rm h},\tag{2.18}$$

где *T*_b – температура кипения газа.

Вязкость газа при начальной температуре определяется согласно выражению:

$$\mu_0 = \frac{\rho_0 dv_0}{Re},\tag{2.19}$$

где ρ₀ – плотность газовой смеси, *d* – диаметр входного сечения, *v*₀ – скорость потока на входе в отборник, *Re* – число Рейнольдса.

Плотность газа определялась из соотношения Менделеева-Клапейрона:

$$\rho_0 = \frac{p_0 M_g}{RT_0},\tag{2.8}$$

где p_0 – давление на входе в отборник, T_0 – начальная температура, M_g – молярная масса, R – газовая постоянная.

Параметры потока на входе в пробоотборник:

$$\vec{u} = \vec{u} (\lambda_1, \dots, \lambda_s), \qquad (2.20)$$

$$p = p(\lambda_1, \dots, \lambda_s), \qquad (2.21)$$

$$T = T(\lambda_1, \dots, \lambda_s), \qquad (2.22)$$

$$\lambda_i = \lambda_i \left(M_0, p_0, T_0 \right), \tag{2.23}$$

$$p_{0} = p_{stag} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_{0}^{2} \right)^{-\frac{\gamma}{\gamma - 1}},$$
(2.24)

$$T_{0} = T_{stag} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_{0}^{2} \right), \qquad (2.25)$$

где p_0 и T_0 – давление и температура потока на входе в пробоотборник, p_{stag} и T_{stag} – параметры торможения потока (задаваемые), M_0 – число Маха в потоке на входе в сопло.

Стенки пробоотборника для упрощения модели выбраны теплоизолированными:

$$-\vec{n} \cdot \left(-k\nabla T_g\right) = 0.$$
(2.26)

Граничным условием было отсутствие прилипания газа к стенкам:

$$\vec{u} = 0. \tag{2.27}$$

Расчетное распределение температуры в цилиндрическом пробоотборнике показано на рисунке 2.9. Видно, что температура газового потока при прохождении пробоотборника понижается до 1730 К. Таким образом, можно предположить, что в отбираемом потоке продолжаются химические реакции, что не позволит однозначно определить состав газа в точке отбора. Для достижения таких условий необходим перепад давления в 0,6 атм. В результате интегрирования изменения скорости потока по сечениям пробоотборника,



установлено, что время достижения указанной температуры составляет 0,2 мс.

Рисунок 2.9 – Распределение температуры плазменного потока в пробоотборнике

Для более эффективного охлаждения предложено потока нами использование сопла Лаваля в качестве элемента пробоотборника. Расчет сопла Лаваля проводился с теми же начальными условиями, что и для цилиндра. Также проведены оценки по методике последовательного аналитического расчета параметров потока вдоль оси сопла [192]. Основные уравнения, используемые для определения параметров газового потока в различных сечениях сопла представлены ниже:

$$\frac{T}{T_{cr}} = \left[\frac{2}{\gamma+1} \cdot \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M^2\right)\right]^{-1}, \qquad (2.28)$$

$$\frac{p}{p_{cr}} = \left[\frac{2}{\gamma+1} \cdot \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M^2\right)\right]^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}},$$
(2.29)

$$\frac{\rho}{\rho_{cr}} = \left[\frac{2}{\gamma+1} \cdot \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M^2\right)\right]^{-\frac{1}{\gamma-1}},$$
(2.30)

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma \cdot R \cdot T}{M_g}},\tag{2.31}$$

где *T*, *p*, ρ – температура, давление и плотность в рассчитываемом сечении, $T_{\rm cr}$, $p_{\rm cr}$, $\rho_{\rm cr}$ – параметры в критическом сечении, γ – показатель адиабаты, *M* – число Маха,

*v*_s – скорость звука в исследуемом сечении.

Изображение результатов численного моделирования распределения температуры в сопле Лаваля показано на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Распределение температуры в сопле Лаваля (V = 0,5 м/с)

Температура газового потока в конце сопла снижается до температур менее 700 К, что позволяет значительно снизить скорости химических превращений. Давление на выходе из сопла, необходимое для достижения такого условия охлаждения, составляет 0,05 атм. Интегрирование распределения скоростей потока вдоль оси сопла показало, что время охлаждения потока до 850 К составляет 0,15 мс.

Эффективность процесса охлаждения пробы из высокотемпературного потока зависит, в основном, от состава газовой смеси и перепада давления между входным и выходным сечениями.

Оптимальные геометрические параметры сопла, которое может быть использовано для охлаждения высокотемпературного потока, могут существенно изменяться в зависимости от расхода газовой смеси, скорости потока во входном сечении, состава газовой смеси, перепада давления между входным и выходным сечениями, а также угла раскрытия диффузора. Так, например, увеличение угла раскрытия диффузора приводит к уменьшению его оптимальной длины. Увеличение скорости потока на входе в сопло делает возможным уменьшение площади входного сечения и длины конфузора. Увеличение расхода плазмообразующей смеси позволяет увеличить линейные размеры сопла при сохранении угла раскрытия диффузора. Следовательно, для достижения лучших параметров производительности охлаждения и удобства изготовления размеры сопла могут быть оптимизированы.

Для одноатомных и многоатомных газов минимальная температура, достигаемая на выходе из сопла, будет различна [193]. Изменение состава компонентов в смеси Ar–CO будет приводить к изменению температуры отбираемого потока. Зависимость температуры потока, достигаемой в выходном сечении сопла, в зависимости от содержания угарного газа в смеси Ar–CO, показана на рисунке 2.11.



Рисунок 2.11 – Зависимость минимально достижимой температуры пробы в выходном сечении сопла от содержания CO в ней (Δ*P* = 0,98 атм)

Состав газовой смеси оказывает влияние на геометрические параметры сопла. Так, уменьшение доли одноатомного газа приводит к увеличению оптимальной длины диффузора и конфузора с одновременным увеличением входного и выходного сечений.

Эффективным способом регулирования процесса охлаждения газового

потока в сопле Лаваля является изменение перепада давления между входным и выходным сечениями. Пониженное давление в системе отбора может быть достигнуто использованием форвакуумного насоса. Зависимость минимально достижимой температуры в выходном сечении сопла от перепада давления между входным и выходным сечениями показана на рисунке 2.12.



Рисунок 2.12 – Зависимость температуры от перепада давления ($\delta(CO) = 0,1\%$)

Увеличение перепада давления приводит к уменьшению минимально достижимой температуры. При этом существенная консервация состава продуктов плазмохимической реакции окисления углерода начинается с $\Delta P = 0,9$ атм. Уменьшение перепада давления приводит к уменьшению оптимальных длины и радиуса выходного сечения диффузора. Параметры конфузора остаются неизменными. При помощи сопла Лаваля можно охлаждать газовый поток до температур закалки продуктов плазмохимической реакции неполного окисления углерода за малое время при перепаде давления менее 0,9 атм в выходном сечении сопла [194].

2.2.2 Моделирование и оптимизация газодинамики при распространении плазменного факела

На область плазменного потока, в которой происходят химические реакции с атомарным углеродом, накладывают внешнее магнитное поле. При этом происходит перераспределение изотопов с магнитными (¹³C) и немагнитными (¹²C) ядрами между газовой и дисперсной фазами.

Для достижения существенной селективности по изотопам углерода важным является поддержание недостатка кислорода в зоне реакции. Кроме того, препятствием для сохранения эффекта является окисление дисперсной фазы во время ее движения к периферийным областям реактора.

Экспериментально полученные значения концентрации 13 C в продуктах неполного окисления паров углерода во внешнем магнитном поле значительно меньше, чем можно получить в результате моделирования протекающих процессов окисления и конденсации с учетом парамагнитных процессов в магнитном поле. Это в первую очередь связано с возможным процессом доокисления частиц сажи в диффузной оболочке ВЧФ-разряда остатками кислорода в этих областях и разбавления продуктов плазменных процессов. Необходимо также предотвращать возможный контакт горячего окислителя со слоем сажи на холодной стенке реактора. Для этого рассчитывали газодинамику плазменного потока в реакторе, схема которого приведена на рисунке 2.13.



Рисунок 2.13 – Упрощенная схема экспериментального реактора. 1 – реактор, 2 – графитовый электрод, 3 – факельный разряд

В кварцевый плазмохимический реактор (d = 0,1 м, h = 0,6 м) тангенциально подается смесь плазмообразующих газов (Ar, He) с небольшим количеством

кислорода, находящегося в недостатке для исследуемых химических реакций. С графитового электрода при помощи ВЧ генератора возбуждается факельный разряд. Часть плазмобразующего газа формирует плазменный поток диаметром не более 0,02 м, в котором происходит реакция неполного окисления углерода. Оставшаяся часть газовой смеси (Ar, He, O₂) диффундирует в диффузную оболочку разряда и далее в объем между стенками реактора и областью факельного разряда. Непрореагировавший углерод образует дисперсную фазу и уносится через диффузную оболочку на периферию реактора, где оседает на охлаждаемых стенках. При движении дисперсного углерода к стенкам возможно его окисление.

Для отделения горячего газового потока от сажи использованы диафрагмы, формирующие замкнутые объемы, в которых оседает конденсированные соединения. При этом становится несущественным унос или окисление сажи со стенок остаточным окислителем.

Динамическую вязкость для смеси плазмообразующих газов определяли по соотношению Чепмена-Энскога [195]:

$$\mu_{mix} = \sum_{i=1}^{n} \left[x_i \mu_i / \sum_{j=1}^{n} x_j \Phi_{ij} \right], \qquad (2.32)$$

где *х* – молярная доля газа, µ – динамическая вязкость газа, Ф_{*ij*} – коэффициент, определяемый по методу Хернинга-Ципперера:

$$\Phi_{ij} = \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2}.$$
(2.33)

Для ВЧФ-разряда температура в осевой части плазменной струи может достигать 3500 К [196]. Таким образом, для смеси Ar/He = 1/1 динамическая вязкость составит 0,074 Па·с.

В ламинарном режиме движение потока газа в реакторе описывается уравнением Навье-Стокса. В основе модели лежат зависимости (2.5) – (2.10).

В связи с вертикальной ориентацией реактора, для упрощения решения примем для начального условия решения уравнения Навье-Стокса *u_x* = 0, тогда (2.7) можно записать как:

$$u = u_0 = ju_y$$
. (2.34)

В качестве граничного условия для стенок реактора выбрано условие отсутствия прилипания газа к стенкам:

$$\vec{u} = 0$$
. (2.35)

На рисунке 2.14 приведено расчетное поле скоростей плазменного потока по радиусу цилиндрического реактора.



Рисунок 2.14 – Профиль скоростей по радиусу реактора.

1 – сечение h = 0,02 м, 2 – сечение h = 0,06 м

В области реактора, между каналом факельного разряда ($r_1 = 0,01$ м) и стенками ($r_2 = 0,05$ м) существует ненулевое поле скоростей потока. Для сечения реактора на высоте 0,02 м скорость потока в центральной части реактора достигает 0,55 м/с. Наблюдается расширение потока движущегося газа (сечение h = 0,06 м). При этом горячий газовый поток, содержащий остаточный окислитель, может соприкасаться со стенками и вносить вклад в её нагрев.

Геометрия реактора, для которой рассчитывали скорости газовых потоков, с установленными в нём соосно плоскими диафрагмами с центральными отверстиями диаметром 0,02 м, приведена на рисунке 2.15, *а*. Из рисунка. 2.15, *б* видно, что диафрагмы ограничивают область газового потока – профили скоростей потока изменяются в объеме реактора между диафрагмами, ограниченного цилиндрическими поверхностями с $r_1 = 0,01$ м до $r_2 = 0,02$ м.

Проводили расчет распределения величины скорости потока газа в
зависимости от угла наклона конической диафрагмы и диаметров их центральных отверстий.



Рисунок 2.15 – Реактор с диафрагмами.

а) Схема реактора: 1 – плазменный поток, 2 – верхняя и нижняя диафрагмы;

б) Профиль скоростей по радиусу реактора: 1 - h = 0.02 м, 2 - h = 0.06 м

На рисунке 2.16 приведены линии скоростей потока в реакторе без диафрагм (*a*) и в реакторе с двумя горизонтально установленными диафрагмами (*б*).



Рисунок 2.16 – Линии скоростей потока в реакторе.

а) Простой реактор; б) Реактор с диафрагмами

Диаметр центральных отверстий диафрагм равен 20 мм На рисунке 2.16, *а* значительная часть газового потока распространяется к стенкам реактора и

движется параллельно им с высоты 0,02 м. Это будет приводить к существенному окислению дисперсной фазы, движущейся из центральной части разряда. Также будут происходить окисление углерода, конденсировавшегося на стенках.

В случае реактора с диафрагмами (рисунок 2.16, *б*) газовый поток вблизи стенок в областях, ограниченных диафрагмами, существенно уменьшен. Это позволяет уменьшить область окисления дисперсной фазы и практически полностью снизить влияние газа, распространяющегося вдоль стенок. Изменяя параметры диафрагм, можно добиться большего сжатия потока газа вдоль оси.

На величину скорости периферийного потока газа оказывают влияние углы наклона диафрагм и диаметры их осевых отверстий. На рисунке 2.17 приведены линии скоростей потока в реакторе с различными углами наклона диафрагм.



Рисунок 2.17 – Линии скоростей потока в реакторах с разными углами наклона диафрагм. а) 5°; б) 15°; в) 30°

Для более подробного рассмотрения влияния углов наклона на скорости потока на рисунке 2.18 показаны профили скоростей в периферийной части реактора в зависимости от угла наклона нижней диафрагмы.

Диаметр отверстий в верхней и нижней диафрагмах равен и составляет 0,02 м. На рисунках 2.18 и 2.19 сплошная линия соответствует 0° наклона,

штрихпунктирная – 5°, штриховая – 15°, точечная – 30°.

Из рисунка 2.18, *а* видно, что наибольший угол наклона нижней диафрагмы способствует наиболее резкому снижению скорости потока газа объеме реактора, ограниченном нижней диафрагмой и областью истечения потока. При этом влияние величины наклона нижней диафрагмы на скорость потока в объеме реактора между диафрагмами носит обратный характер (рисунок 2.18, *б*).



Рисунок 2.18 – Профили скоростей по радиусу реактора в зависимости от угла наклона нижней диафрагмы. а) *h* = 0,02 м; б) *h* = 0,06 м

На рисунке 2.19 показаны профили скоростей в периферийной части реактора в зависимости от угла наклона верхней диафрагмы.



Рисунок 2.19 – Профили скоростей по радиусу реактора в зависимости от угла наклона верхней диафрагмы. а) *h* = 0,02 м; б) *h* = 0,06 м

Из рисунка 2.19, *а* очевидно, что наклон верхней диафрагмы не оказывает существенного влияния на распределение скоростей потока в объеме реактора между нижней диафрагмой и областью истечения потока. При этом наибольший

угол наклона верхней диафрагмы приводит к максимальному снижению профиля скорости потока в объеме реактора между диафрагмами.

На рисунке 2.20 показаны профили скоростей в периферийной части реактора в зависимости от диаметра осевого отверстия диафрагмы.

Сплошная линия соответствует профилю скоростей в реакторе с диаметром отверстий в диафрагмах 0,02 м, штрихпунктирная – диаметр отверстия в нижней диафрагме 0,01 м, штриховая – диаметр отверстий в диафрагмах 0,01 м, точечная – диаметр отверстия в верхней диафрагме 0,01 м.

На профиль скорости потока в объеме реактора между нижней диафрагмой и областью истечения потока диаметр отверстий влияет незначительно. Профиль скорости потока в объеме реактора между диафрагмами в значительной степени зависит от диаметра осевого отверстия диафрагм. Уменьшение диаметров отверстий приводит к уменьшению скоростей потоков.



Рисунок 2.20 – Профили скоростей по радиусу реактора в зависимости от диаметра осевого отверстия диафрагмы. а) *h* = 0,02 м; б) *h* = 0,06 м

Для уменьшения процессов окисления дисперсной фазы, при ее движении из высокотемпературной центральной области потока к стенкам реактора, газом, движущимся в диффузионной оболочке разряда и в периферийной части реактора необходимы минимально возможный диаметр отверстий в диафрагмах, а также максимально возможный наклон диафрагм. В реальных условиях создание конструкции реактора с диафрагмами, наклоненными к оси под углами свыше 30°, будет затруднено. Уменьшение диаметра осевых отверстий диафрагм до

размеров менее 0,01 м нецелесообразно, так как в этом случае будет нарушаться течение высокотемпературной центральной части потока.

Таким образом, теоретически показано, что реактор с установленными в нем диафрагмами позволяет эффективно улавливать дисперсную фазу, что будет уменьшать ее окисление, и, как следствие, увеличивать селективность процесса по изотопам углерода.

2.3 Моделирование парамагнитных явлений и молекулярной динамики

В низкотемпературной плазме доля ионов не превышает 1%. Без магнитного радикалов совершают поля спины электронов хаотические изменения своей «естественной» частотой. При направления co этом образование химической связи – результат случайного образования синглетного состояния валентных электронов при столкновении хаотически двигающихся атомов реагентов, энергия которых превышает порог химической реакции [197, 198].

В квантовой механике момент количества движения является оператором. Соотношение неопределённости для двух операторов, не коммутирующих друг с другом, например, между угловой координатой Δφ и полным моментом импульса ΔJ частицы при малой угловой неопределённости [199]:

$$\Delta \phi \, \Delta J \ge \frac{\hbar}{2}. \tag{2.36}$$

Во внешнем магнитном поле спины валентных электронов прецессируют вокруг силовых линий. При этом количество возможных состояний спинов радикальных пар, образующихся при столкновении, значительно уменьшается [200]. Это связано с тем, что из всех возможных состояний спинов (пропорциональной площади поверхности сферы) выделяются состояния по двум окружностям (с учетом неопределенности пространственной ориентации спина).

Перераспределение изотопов углерода в плазменных процессах окисления обусловлено благоприятным сочетанием для одного изотопа углерода совокупности параметров следующих процессов.

1. Частот столкновений атомов С и О в результате теплового движения.

2. Частотами прецессии спина валентных электронов О и изотопов С.

3. Скорости релаксации спинов непрореагировавших радикалов, при исчезновении части состояний ориентации направлений спинов радикалов в результате протекания химической реакции, к равновесному состоянию.

4. Частот столкновений радикалов с парамагнитными частицами, не приводящих к формированию молекулы, но изменяющих фазы прецессии спинов сталкивающихся частиц.

5. Частот столкновений атомов С между собой и с частицами сажи в плазменном потоке температурой менее 3000 °C.

6. Частот столкновений радикалов С и О с химически не активными частицами с диамагнитным ядром.

В низкотемпературной плазме время столкновения радикалов не превышает 10⁻¹³ с. Состояние радикальной пары, образующейся при столкновении, определяется динамикой спинов между столкновениями. В качестве радикальных пар можно рассматривать две частицы, между которыми неизбежно столкновение за время свободного пробега. В момент столкновения двух радикалов их спины могут сохранить или "терять" свое старое состояние. При потере фазы возможен обмен состояниями спинов сталкивающихся атомов, а также полная потеря фаз прецессии, при котором на начальном участке свободного движения прецессия спинов обоих частиц начинается со случайного значения. При этом во всех случаях сохраняется суммарный спин сталкивающихся частиц.

Атомы плазмообразующих газов (аргон, гелий) не имеют свободных электронных спинов. Поэтому частые столкновения радикалов с атомами инертных газов не могут влиять на динамику спина напрямую (из-за закона сохранения спина), а только через сверхтонкое взаимодействие парамагнитных ядер. У трех изотопов аргона (36, 38, 40) нет парамагнитных ядер. Поэтому аргон не может влиять на динамику спина углерода и кислорода. Влияние гелия связано с тем, частота столкновения атомов углерода с ³Не (0,000138%) с парамагнитным

ядром того же порядка, что частота столкновения атомов углерода с атомами кислорода. Ядро ⁴Не не имеет спина и не влияет на динамику спина.

С точки зрения динамики спина валентных электронов радикалов С и О существенны: величина внешнего магнитного поля, частоты столкновений между собой ³He, ¹³C, ¹²C, O, O₂ концентрации которых в ВЧФ-разряде в гелийаргоновой плазмообразующей смеси в условиях проведения экспериментальных исследований сопоставимы. Отклонение распределения спинов по фазам прецессии от равновесного значения релаксирует с постоянной τ , за счет множественных столкновений с атомами плазмообразующего газа, не имеющих парамагнитных ядер.

ГЛАВА 3 Контроль параметров плазмы при проведении плазмохимических процессов

При исследовании плазмохимических процессов в ВЧ низкотемпературной плазме большое значение имеют такие параметры плазменного потока, как фазовый состав и распределение температуры в плазменном факеле.

Наличие дисперсной фазы в плазменном потоке позволяет контролировать процесс неполного окисления атомарного углерода. Если дисперсная фаза (сажа) исчезает из плазменного потока, то это может говорить о превышении количества подаваемого вместе с плазмообразующей смесью. кислорода, При этом атомарный испаряющийся с графитового электрода, углерод, окисляется полностью. Следовательно, изотопная селективность химической реакции окисления под действием внешнего магнитного поля будет потеряна. Таким образом, контроль дисперсной фазы является важным инструментом, определять необходимые позволяющим параметры проведения плазмохимической реакции.

В ВЧФ-разряде существует осевое и радиальное распределения газовой температуры. Следовательно, эффективность протекания ряда химических процессов в различных областях плазменного факела будет различна [183]. Для определения области, в которой воздействие внешнего магнитного поля будет оптимальным для достижения максимального эффекта перераспределения изотопов углерода между газовой и дисперсной фазами, необходимо знать распределение газовой температуры по оси ВЧФ-разряда.

Температура в ВЧФ-разряде зависит от ряда параметров плазмы, в том числе состава плазмообразующей смеси, частоты электромагнитного поля, а также мощности разряда. Так, в атомарных газах максимальная газовая температура плазменного потока сравнительно невелика по сравнению с молекулярными. С ростом частоты электромагнитного поля и мощности энергии, вкладываемой в разряд, максимальная температура также повышается.

ВЧФ-разряд впервые был получен и описан С. И. Зилитинкевичем в 1928 г [201] и представляет собой светящийся объем газа, появляющийся вследствие замыкания контура электрод-земля. Как правило, ВЧФ-разряд возбуждается из области пространства, имеющей максимальное напряжение электромагнитного поля, например на частях проводников, имеющих максимальный радиус кривизны, остриях. Фотография ВЧФ-разряда в аргоне при атмосферном давлении приведена на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 – ВЧФ-разряд

Видно, что ВЧФ-разряд состоит из приэлектродного слоя, тонкого канала и диффузионной оболочки. Электронная температура в канале разряда превышает газовую на порядок. Концентрация электронов в ВЧФ-разряде составляет 10¹¹– 10¹⁵ см⁻³ в зависимости от плазмообразующего газа.

Напряжение пробоя, необходимое для возникновения и поддержания факельного разряда может быть уменьшено при увеличении частоты электромагнитных колебаний. ВЧФ-разряд устойчив в широком диапазоне давлений (3·10⁻⁴–3 атм) [16].

Электрические параметры факельного разряда к настоящему времени изучены достаточно хорошо. Отечественные работы по исследованию ВЧФразряда широко проводились в ТПУ, г. Томск [202–206]. Среди зарубежных работ выделяются выполненные научными коллективами из университетов Чешской республики [123–125, 207–209].

Для исследовательских целей ВЧФ-разряд создают при помощи ВЧ генераторов, для которых факел является нагрузкой. Преимуществами использования плазмотронов на основе ВЧФ-разряда являются их простота, экономичность, высокий КПД.

3.1 Контроль дисперсной фазы в плазменном факеле

В работе [210] нами был проведен обзор существующих методов и приборов контроля параметров аэрозолей. Несмотря на значительное отличие решаемых задач, чаще всего используются одни и те же методы.

B работе [211] приводятся результаты разработки фотоэлектронного счетчика дисперсных регистрировать частиц, позволяющего индикатрисы рассеяния с необходимым разрешением ПО углам. Представлены экспериментальные результаты. Однако такой счетчик на основе нескольких фотоприемников не позволит контролировать наличие углеродных кластеров в плазменном потоке (из-за малости потока рассеянного излучения). С целью расширения границы минимально возможного размера, который может быть зарегистрирован с помощью счетчика, необходимо использовать оптическую систему для сбора рассеянного излучения из максимального телесного угла (в направлениях лепестков индикатрисы рассеяния) и использовать чувствительный фотоприемник [210, 211].

Известно, что индикатриса рассеяния нанодисперсных частиц имеет форму симметричную, относительно направления вперед-назад (рэлеевское рассеяние). Поэтому основная часть потока рассеянного излучения концентрируется в двух конусах с углом при вершине менее 90° в направлениях вперед и назад. Для

расчета сечения рассеяния углеродных кластеров и наночастиц сажи можно использовать формулу Рэлея.

Принципиальная оптическая схема лазерного счетчика дисперсных частиц (ФЭС) приведена на рисунке 3.2. В качестве источника монохромного излучения использован азотный лазер АИЛ-0,5 плоскость диафрагмы.



Рисунок 3.2 – Оптическая схема ФЭС. 1 – светодиод, 2, 4 – формирующие объективы, 3 – диафрагма, 5 – дисперсная частица, 6, 7 – вогнутые зеркала, 8 – рог Рэлея, 9 – призменный световод

Второй объектив переносит изображение диафрагмы в счетный объем. Это позволяет получить счетный объем с резкими краями, размеры которого можно точно рассчитать. Для сбора рассеянного в счетном объеме излучения служат два вогнутых кольцевых зеркала, установленных коаксиально так, что поток зондирующего излучения беспрепятственно входит в отверстие первого зеркала, проходит счетный объем и поглощается светопоглотителем, установленным за вторым зеркалом. Рассеянное в заднюю полусферу от дисперсных частиц излучение первым зеркалом возвращается в счетный объем с небольшим отклонением от первоначального положения и проходит на второе зеркало.

Заднее вогнутое зеркало располагается так, чтобы изображение счетного объема формировалось со смещением вбок менее 50 мкм относительно самого счетного объема. Излучение, рассеянное в переднюю полусферу вторым зеркалом, собирается на входном торце световода, располагаемом в отверстии первого зеркала. Световод служит для передачи светового потока, собираемого

зеркалами, на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), работающий в режиме счета фотонов. На выходе ФЭУ наблюдаются также темновые импульсы.

Нанодисперсная частица радиусом r_i рассеивает из зондирующего потока часть, равную $\pi r_i^2 \sigma_p$, где σ_p – фактор эффективности рассеяния. Эффективность сбора рассеянной энергии равна:

$$k_{eff}^{i} = \frac{Q_{col}^{i}}{Q_{col}^{i} + Q_{lost}^{i}},$$
 (3.1)

Величина собираемого (теряемого) зеркалами потока излучения:

$$Q_{col}^{i} = \sum_{j} S_{r}^{j} I^{j} \left(\beta_{j} \right), \qquad (3.2)$$

где $S_r^j = 2\pi \sin \beta_j L^2 \sin \Delta \beta_j$ – площадь кольца между двумя углами индикатрисы, L – расстояние между точкой рассеяния и зеркалом, $I_j(\beta_j)$ – индикатриса рассеяния частицей радиусом r_i на угол β_j .

При пролете частицы *r*_i величина электрического сигнала ФЭУ равна:

$$U(R_i) = Const \times \pi r_i^2 \sigma_p \times k_{eff}, \qquad (3.3)$$

где *Const* – аппаратная постоянная (чувствительность) ФЭС.

При измерениях вместо уравнения (43) можно использовать градуировочный график $r_i = Const \times f(U_i)$, получаемый экспериментально на частицах известного размера из того же материала.

Для регистрации рассеянного света от дисперсных частиц необходимо, чтобы количество световых импульсов ФЭУ превышало количество темновых импульсов в 3 раза. Это ограничивает минимальную концентрацию углеродных кластеров, измеряемых с помощью счетчика дисперсных частиц. При этом весовая концентрация пыли, определяемая также и размерами кластеров, может быть достаточно малой и приемлемой как сточки зрения экологии, так и с точки зрения степени очистки графита от радионуклида.

Оценим возможности комплектующих приборов, имеющихся в наличии, для их использования в составе счетчика дисперсных наночастиц углерода. Измерения показали, что потери в световоде не превышают 39%.

Интегрирование рэлеевской индикатрисы рассеяния в пределах апертур собирающих зеркал ФЭС и учет потерь в световоде, показывает, что передаваемый на ФЭУ поток составляет не менее 17% энергии рассеянного потока зондирующего излучения.

Если предприняты меры к максимальному сбору потока рассеянного зондирующего излучения, то возможности регистрации кластеров углерода (наночастиц сажи) связаны с чувствительностью ФЭУ. Известны два режима использования ФЭУ: аналоговый и счет одиночных фотонов.

Форма и амплитуда импульсов счетчика фотонов H8259-02 не зависят от размеров кластеров (величины рассеянного каждым кластером потока).

Каждый попадающий на вход ФЭУ фотон вызывает генерацию, с вероятностью 40%, импульса тока. Каждый импульс тока, с вероятностью 90%, преобразуется в 1 выходной прямоугольный импульс (ТТЛ) длительностью 30 нс.

Темновой счет имеющегося в наличии ФЭУ не превышает 115 импульсов в секунду, а максимальное количество регистрируемых фотонов – 2,5 10^6 за 1 секунду. При использовании непрерывного излучения ФЭУ H8259-02позволяет регистрировать наличие в отходящих газах, проходящих через счетный объем за 1 с, более $3 \times 115 = 345$ кластеров крупнее минимального размера, определяемого эффективностью сбора рассеянного потока и мощностью зондирующего излучения.

С учетом потерь количество фотонов, рассеиваемое кластером минимального размера для его регистрации, должно превышать 1: $(0,17 \times 0,9 \times 0,4) \approx 17$. В разработанном ФЭС при рассеянии на наночастицах 17 фотонов, ФЭУ H8259-02 с вероятностью, близкой к единице, генерирует один ТТЛ импульс.

Сечение рэлеевского рассеяния для изотропной сферы при $r < 0,05\lambda$:

$$\sigma_{p} = \frac{128\pi^{5}r^{6}}{3\lambda^{4}} \left| \frac{n^{2} - 1^{2}}{n^{2} + 2} \right|, \qquad (3.4)$$

где, *г* – радиус пылинки, *n* – показатель преломления.

Оценим необходимую мощность зондирующего лазера длиной волны 0,337 мкм. ФЭУ H8259-02 выдаст 1 ТТЛ импульс, если за время 35 нс (длительность

выходных импульсов ФЭУ) будет рассеяно 17 фотонов, что может быть приравнено к мощности излучения 3,0 10⁻¹⁰ Вт. Отсюда, для регистрации пылинки радиусом 10 нм ($s_p \approx 4,9 \ 10^{-16} \text{ см}^2$) необходимо создавать в счетном объеме интенсивность зондирующего излучения 6,1 10⁵ Вт/см², что достижимо при фокусировке излучения лазера АИЛ-0,5 (10⁴ Вт, 10 кГц) в пятно площадью 1,6 мм². При фокусировке пучка также уменьшается величина счетного объема, обеспечивая необходимое условие для ФЭС – требование нахождения в счетном объеме одновременно лишь одной единственной пылинки.

В режиме накопления, в предположении равномерного распределения пылинок в потоке, может быть использован синхронный (с лазерными импульсами) прием за время 50 мкс (минимальное время стробирования ФЭУ). Оценки показывают, что при частоте лазерных импульсов 10 кГц темновой счет уменьшится до величины «1», а максимальная скорость прокачки газа, обеспечивающая непрерывный анализ газового потока, составляет 15 м/с. При величине счетного объема $\sim 0,0064$ см³ анализируемый за 1 с объем составляет 64 CM^3 При минимальном счете на каждый темновой импульс будет регистрироваться 1 счетный импульс от дисперсных частиц радиусом 10 нм при их концентрации в гетерогенном потоке 1 частица на 64 см³ газа. Поэтому чувствительность ФЭС к частицам r > 10 нм – 16 част./л. Минимальная весовая концентрация при С/Ш = 1 составляет З 10^{-14} г/м³, а максимальная концентрация, обеспечивающая раздельное детектирование частиц (1 импульс лазера – 1 частица) – $3 \ 10^{-10} \ \text{г/m}^3$.

При использовании ФЭУ H8259 информация о размерах кластеров теряется. Размеры кластеров могут быть оценены с помощью ФЭУ, сигналы которого пропорциональны величине собираемого оптической системой потока излучения. Наиболее распространенный ФЭУ 1Р28, используемый в аналоговом режиме, имеет катодную чувствительность 48 мА/Вт (анодная чувствительность – 4,8 10⁵ А/Вт, квантовая эффективность 21%) и темновой ток менее 7 нА. При регистрации темновых импульсов на 1Р28 при $U_{п} = 15,0$ В и $U_{см} = 4,9$ В на осциллографе Tektronix TDS 2024В с нагрузкой 75 Ом количество импульсов длительностью 10 нс и уровне дискриминации 110 мВ не превышает 10, 80 мВ – 70, 30 мВ – 600, 10 мВ – менее 2300. Уменьшение уровня запуска менее 10 мВ не сопровождается увеличением количества импульсов.

Оценим сигнал ФЭУ 1Р28 от частиц радиусом 20 нм при зондировании азотным лазером 10^4 Вт: ($U = I \times R_{\rm H}$) 1,9 $10^{-8} \times 0,21 \times 4,8 \ 10^5 \times 75 \approx 144$ мВ. Частицы сажи размерами более 20 нм могут быть выявлены, если их содержание в объеме 64 см³ будет превышать $3 \times 10 = 30$. При использовании аналогового ФЭУ ограничения по максимальной концентрации нет, так как при большой концентрации дисперсных частиц ФЭУ переходит в режим регистрации тока. При этом сигнал ФЭУ пропорционален массовой концентрации дисперсных частиц.

Для оценки гранулометрического состава дисперсной фазы плазменной системы нами использован метод спектральной прозрачности, позволяющий проводить безотборный анализ дисперсной фазы в диапазоне размеров 0,05–1,5 мкм [186, 197]. Задача обработки экспериментальных данных сводится к решению обратной задачи рассеяния света системой дисперсных частиц по интегральному уравнению Фредгольма I рода с экспериментальными данными [210]:

$$\int_{R_{\rm i}}^{R_{\rm 2}} K(r,\lambda) s(r) dr = \beta(\lambda), \qquad (3.5)$$

где (R_1 – R_2) – диапазон размеров частиц, $K(r, \lambda)$ – фактор эффективности рассеяния дисперсной частицы, λ – длина волны, s(r) – функция распределения дисперсных частиц по размерам, $\beta(\lambda)$ – спектр пропускания.

Для отработки методики изучения динамики размеров дисперсной фазы нами был проведен анализ гранулометрического состава в гетерогенных системах в режиме реального времени [212]. В качестве модельных гетерогенных систем использовались табачный дым, взвеси ультрадисперсного (УДП) оксида титана и голубой глины в воде.

Экспериментальная установка включала источник излучения широкого спектра (галогеновой лампы), кювету с газом или жидкостью и регистрирующий прибор (спектрометр SL40-2-3648, 415,2–812,1 нм). Спектральный диапазон измерения определялся источником излучения. Шаг изменения длин волн

составлял: 0,29 нм в коротковолновой части, 0,23 нм в длинноволновой части спектра. Чувствительным элементом спектрометра является фотоприемная матрица с ПЗС. Регистрация и запись спектра производилась во всем диапазоне одновременно при помощи специализированного ПО Psi-Line на жестком диске компьютера. Количество точек разбиения по спектру составляло 1440. Спектрометр в течение нескольких секунд позволяет регистрировать файл, содержащий около 3500 спектральных компонент.

На рисунке 3.3 (*a*, *б*, *в*) приведен спектральный ход коэффициентов пропускания в видимом диапазоне спектра гетерогенных систем: табачного дыма в начальный момент времени, взвеси в воде УДП оксида титана через 4 часа после размешивания, взвеси в воде голубой глины природного состава через 75 мин после размешивания соответственно.



Рисунок 3.3 – Спектральный ход коэффициентов пропускания гетерогенных

систем

Зависимости спектрального хода коэффициентов пропускания связаны с разной дисперсностью изучаемых гетерогенных систем. Анализ динамики спектров во времени показал, что для рассматриваемых систем процессы коагуляции незначительны, по всей видимости, из-за стабилизации со временем поверхностной активности ультрадисперсных порошков.

Для исследования дисперсной фазы плазменного потока использовалась аналогичная вышеописанной оптическая схема [186, 197]. При оценке гранулометрического состава дисперсной фазы (углерод) плазменного потока из полного набора коэффициентов пропускания формировали 10 и более выборок, содержащих 10–15 длин волн, взятых из области локальных экстремумов. Эти выборки обрабатывали совместно с помощью известного регуляризирующего алгоритма Тихонова. Рассчитанный по спектру коэффициентов пропускания гранулометрический состав частиц сажи приведен на рисунке 3.4.



Рисунок 3.4 – Гранулометрический состав дисперсного углерода

Видно, что максимум распределения частиц по размерам в сечении потока, отстоящего от электрода на 15,7 см, находится в диапазоне от 0,03 до 0,06 мкм. При этом наблюдаются частицы в широком интервале размеров.

3.2 Контроль температуры плазменного факела

Для контроля температуры ВЧФ-разряда нами было разработано и запатентовано устройство для определения газовой температуры плазменного

потока [213]. Устройство позволяет фиксировать факт превышения заданного значения газовой температуры в разных точках плазменного потока по температурам плавления металлических проводов и, тем самым, оценивать распределение газовой температуры вдоль оси плазменного потока.

На рисунке 3.5 приведена схема устройства для определения газовой температуры плазменного потока.



Рисунок 3.5 – Схема устройства для определения газовой температуры плазменного потока

Устройство содержит корпус 1 в виде цилиндрической трубы, в торцевой части которого выполнены прорези в форме радиально ориентированных желобов 2. В желобах уложены концы металлических проводов 3, имеющих разные температуры плавления (количество желобов зависит от количества используемых металлических проводов). Концы каждого металлического провода охватывают с двух сторон стенку корпуса на не менее чем один оборот для фиксации и закреплены петлями 4 с внутренней стороны корпуса.

При реализации устройства в качестве корпуса был использован отрезок трубы из кварцевого стекла с наружным диаметром 52 мм и длиной 7 мм. На

каждом торце корпуса были проделаны шесть пар радиально ориентированных прорезей с помощью алмазного диска на глубину 1 мм. В качестве расплавляемых материалов могут быть использованы отрезки металлических проводов с разными температурами плавления.

Устройство для определения газовой температуры плазменного потока заправляют шестью отрезками металлических проводов и устанавливают в плоскости, в которой необходимо оценить температуру. Формируют плазменный поток, температуру которого необходимо измерить. При достижении температуры потока выше или равной температуре плавления используемых металлических проводов рабочая часть некоторых металлических проводов, находящихся в плазменном потоке, расплавляется. При этом происходит самопроизвольное удаление металлического провода из центральной части устройства. После прекращения разряда и остывания стенок плазмотрона по желобам предварительно пронумерованным определяют материалы расплавившихся металлических проводов. По температуре плавления материалов оценивают максимальную температуру плазменного потока.

Преимуществом устройства по сравнению с аналогами является возможность определения температур в широком диапазоне, используя материалы С различными температурами плавления. Намотка металлического провода на использование петли обеспечивает фиксацию корпус И надежную И предотвращает самопроизвольную размотку витка со стенки корпуса.

Способ крепления концов металлических проводов в предложенном устройстве не требует специальных инструмента и навыков, позволяет заменять плавкие материалы вручную в течение малого промежутка времени.

Для оценки распределения температуры плазменного факела при проведении нами плазмохимических процессов нами проведены экспериментальные измерения при помощи описанного выше устройства. При помощи ВЧ генератора ВЧГ-2 с графитового электрода создавался факельный разряд. В качестве плазмообразующего использовались различные газы (Ar, He, CO₂). Устройство для определения газовой температуры плазменного потока устанавливалось в кварцевый плазматрон. ВЧФ-разряд поддерживали в течение 60 с.

При измерении температуры использованы проволоки диаметром 0,5 мм из материалов, приведенных в таблице 3.1.

Материал	Температура плавления, К		
Нихром	1473		
Вольфрам	3695		
Медь	1358		
Титан	1941		
Нихросил	1667		
Нисил	1623		
Алюминий	933		

Таблица 3.1 – Материалы для измерения температуры

Осевые распределения газовой температуры по высоте ВЧФ-разряда в аргоне, и смеси Ar-CO2 (25%) показаны на рисунке 3.6.

Из анализа экспериментальной кривой 1 на рисунке 3.6 виден нелинейный характер изменения газовой температуры по высоте плазменного потока. Присутствуют три выраженных участка: резкое возрастание температуры с пиком на расстоянии до 7–10 см от начала разряда, плавное снижение с 10 до 35–40 см, резкое снижение температуры с 40 см до конца разряда. Максимальная температура соответствует литературным данным [214].

Для изучения характера изменения температуры в смесях атомарных и молекулярных газов нами исследовались системы Ar–O₂ и Ar–CO₂.

Установлено, что при добавлении даже малых количеств кислорода или воздуха (не более 10 мл/мин) начинаются интенсивные процессы горения, в результате чего измерение температуры также затруднено.

При попытке возбуждения ВЧФ-разряда на чистом углекислом газе происходит образование ВЧ искры, однако формирования устойчивого плазменного канала, характерного для ВЧФ-разряда, не происходит.



Видно, что экспериментальная кривая 2 имеет 2 участка: роста с 1750 К до температур свыше 2000 К и спада примерно до 1400 К. В отличие от ВЧФ-разряда на чистом аргоне на кривой не наблюдается ярко выраженного участка, характеризующегося резким уменьшением температуры. При этом температура на конце факела существенно выше, а наклон кривой при спаде температуры сильнее, чем для аргона.

При использовании в качестве плазмообразуюшего газа Не длина плазменного факела составляла до 27 см. Отмечалось интенсивное плавление всех образцов металлов. Однако, известно, что высокочастотный разряд в гелии обладает существенной неравновесностью. Газовая температура не превышает 900 К, тогда как электронная достигает 25000 К [215]. Поэтому, несмотря на невысокую степень ионизации, существенный вклад в нагрев и плавление проволок будут вносить столкновения с электронами. Таким образом, для гелия определение газовой температуры описанным способом невозможно.

При увеличении содержания углекислого газа происходит сокращение длины ВЧФ-разряда совместно с увеличением яркости свечения и температуры. Описанный способ измерения температуры подходит для контроля плазменных систем при небольшом содержании молекулярных газов.

3.3 Анализ эмиссионных спектров ВЧФ-разряда

Для оценки влияния различных факторов (температуры плазменного потока, состава плазмообразующей смеси, внешнего магнитного поля) на ВЧФ-разряде, плазмохимические процессы в нами рассматривались его оптические спектры пропускания.

Для спектральных исследований ВЧФ-разряда спроектирован и собран плазмохимический стенд, оптическая схема которого представлена на рисунке 3.7. В плазмотроне формировали факельный разряд с помощью ВЧ генератора 4 кВт, 27 МГц. Плазмообразующие газы подавали тангенциально в верхнюю часть плазмотрона [216].



Рисунок 3.7 – Принципиальная схема плазмохимического стенда. 1 – плазмотрон, 2 – собирающая линза, 3 – светодиод, 4 – постоянный магнит, 5 – ВЧ электрод, 6 – спектрометр

Холодный газ при движении вдоль стенок плазмотрона к графитовому ВЧ электроду нагревается. По мере продвижения по оси реактора плазменный поток остывает, что сопровождается появлением дисперсных частиц. При этом часть атомарного углерода окисляется, конкурируя с процессом конденсации.

При исследовании влияния внешнего магнитного поля постоянные магниты 1,3 Тл ориентировали перпендикулярно к оси плазмотрона. Магнитное поле вызывает прецессию спинов неспаренных электронов плазменных частиц. При этом значительно сокращается количество возможных комбинаций пространственных ориентаций спинов валентных электронов сталкивающихся радикалов [216].

Поток излучения от тепловых источников невозможно сфокусировать на малую площадку. Поэтому для создания зондирующего излучения использовали СИД (3 Вт, 4200 К, 450 кд). Спектр излучения СИД представлен на рисунке 3.8, *а* (видимый, ближний ИК). Собирающая линза формирует изображение излучающей площадки СИД в центре плазменного потока. Вторая линза проецирует изображение СИД, совмещаемое с осью потока, на входной торец многожильного световода, подключенного к спектрометру SL40-2-3648. Спектры пропускания регистрировались при помощи ПО Psi-Line.



Рисунок 3.8 – Спектр излучения СИД. а) исходный; б) после плазмы (Ar-C)

Спектр излучения СИД, прошедшего плазменный поток через сечение, отстоящее на 15,7 см от конца электрода, с попутным потоком собственного свечения плазмы (без внешнего магнитного поля) приведен на рисунке 3.8, *б*.

Коэффициенты пропускания определяли по формуле:

$$K(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)},$$
(3.6)

где $I(\lambda)$ – интенсивность спектральной линии после прохождения плазмы, $I_0(\lambda)$ – интенсивность спектральной линии СИД на той же длине волны (нулевая линия).

Пример графика спектрального хода коэффициентов пропускания гетерогенной плазмы ВЧФ-разряда, определяемый из экспериментальных данных, приведен на рисунке 3.9. Значительные колебания обусловлены малой величиной регистрируемого потока и вкладом в сигнал тепловых шумов спектрометра. Видно, что коэффициент пропускания увеличивается с увеличением длины волны. Минимум графика наблюдается при длине волны 433 нм.



Рисунок 3.9 - Спектральный ход коэффициентов пропускания

Так как излучение использованного нами СИД имеет наибольшую интенсивность в видимом диапазоне спектра оптического излучения, для

определения линий атомарного излучения подходит область ближнего УФ спектра (300–440 нм).

Изменение интенсивности спектральных линий по высоте факела. Известно, что газовая температура плазменного факела убывает с увеличением расстояния от области начала разряда [183]. При этом происходит замедление и прекращение ряда атомарных реакций. Для исследования распределения атомарного углерода по высоте плазменного факела нами проанализированы его спектральные линии, возбуждаемые в ВЧФ-разряде, возбуждаемом с графитового электрода. При этом записи спектров проводились для разных высот разряда. В качестве плазмообразующего газа использовался чистый Ar при расходе до 2 л/с. Для увеличения интенсивности атомарных линий спектральные измерения 30 c проводились после горения разряда (для разогрева электрода). Интенсивность некоторых спектральных линий атомарного углерода по высоте плазменного факела (расстояния от ВЧ электрода) приведены на рисунке 3.10.



Рисунок 3.10 – Интенсивность спектральных линий С по высоте ВЧФ-разряда

Атомарное излучение наиболее интенсивно в начальной области канала разряда, что может говорить о температуре, при которой скорость конденсации углерода сравнительно невелика. При увеличении расстояния от электрода интенсивность излучения атомарного углерода снижается. При этом происходит интенсивное образование дисперсной фазы. Дальнейшее увеличение расстояния от электрода не приводит к существенному снижению коэффициента пропускания, что может говорить о выравнивании скоростей процессов конденсации и испарения дисперсного углерода.

Влияние содержания СО₂ в плазме ВЧФ-разряда. Как уже отмечалось в этой главе, небольшая добавка молекулярного газа увеличивает температуру ВЧФ-разряда. Для экспериментального подтверждения нами было проведены спектральные измерения плазмы Ar-CO₂-C. Выбор углекислого газа обусловлен, с одной стороны, его доступностью, с другой – сравнительно высокой температурой, требуемой для полного развала на атомы (3000 К). Кроме того, при сравнительно высоких температурах будет затрудняться окисление атомарного испарившегося с электрода. Интенсивности некоторых углерода, линий атомарного углерода и атомарного кислорода в зависимости от содержания углекислого газа в плазмообразующей смеси приведены соответственно на рисунках 3.11 и 3.12.



Рисунок 3.11 – Интенсивность спектральных линий С в зависимости от содержания CO₂ в составе плазмообразующей смеси

Видно, что увеличение содержания CO₂ в плазмообразующей смеси приводит к увеличению интенсивности излучения линий атомарных C и O. Очевидно, что увеличение интенсивности линий кислорода связано с

увеличением его концентрации в результате распада большего количества молекул CO₂. При этом увеличение газовой температуры плазменного факела за счет увеличения доли молекулярного газа приводит к росту интенсивности линий атомарного углерода при испарении образующейся в разряде дисперсной фазы. Таким образом, добавление небольшого количества молекулярного газа в атомарную плазму действительно приводит к существенному увеличению газовой температуры разряда.



Рисунок 3.12 – Интенсивность спектральных линий О в зависимости от содержания CO₂ в составе плазмообразующей смеси

При помощи разработанного стенда исследовалось влияние внешнего магнитного поля на процесс испарения и сажеообразования углерода в ВЧФразряде. В качестве плазмообразующего газа использовался Ar. Съемка спектров производилась на высоте плазменного факела 36 см. Интенсивности некоторых спектральных линий атомарного углерода в зависимости от расстояния между началом разряда и центром магнитного поля показаны на рисунке 3.13.

Видно, что с увеличением расстояния между началом разряда и областью магнитного поля с наибольшей плотностью силовых линий интенсивность линий атомарного углерода увеличивается.

Причиной этого могут быть два явления. Во-первых, равновесие в процессах испарения-конденсации углерода может смещаться в сторону образования

атомарного углерода при наложении внешнего магнитного поля в область с большей температурой (расстояние между началом электрода и магнитным полем мало). В этом случае интенсивность линий атомарного углерода будет уменьшаться. Поэтому, можно предполагать, что увеличение величины магнитного поля в области начала конденсации углерода из пара приводит к ускорению процессов сажеобразования [217].



Рисунок 3.13 – Интенсивность спектральных линий С в зависимости от высоты расположения постоянных магнитов

С другой стороны, влияние магнитного поля на интенсивность линий может быть обусловлено его действием на электрические характеристики разряда.

Причиной действия магнитного поля на спектральные линии может являться движение заряженных частиц вокруг силовых линий магнитного поля. Это приводит к изменению функций распределения по скоростям и увеличению числа столкновений заряженных частиц с нейтральными. При этом существенно увеличивается ступенчатое возбуждение метастабильных уровней, что в конечном итоге может приводить к увеличению светимости отдельных линий.

В длинноволновой области спектра СИД (видимый диапазон) при наложении магнитного поля наблюдается большее ослабление интенсивности зондирующего

излучения. Это также может быть связано с лучшими условиями образования дисперсных частиц и кластеров углерода, оказывающих значительное влияние на условия распространения излучения.

Таким образом, установили, что область плазмы, в которой воздействие магнитного поля максимально, наблюдается на коротком отрезке вдоль оси плазменного потока, совпадающей с областью интенсивного формирования дисперсной фазы.

ГЛАВА 4 Экспериментальные исследования сепарации изотопов углерода в аргоновой и гелиевой плазме с добавками кислорода

4.1 Разработка экспериментального стенда

Принципиальная схема экспериментального стенда для плазмохимической сепарации природных изотопов углерода приведена на рисунке 4.1. В экспериментальной установке используется ВЧ ламповый генератор, генерирующий высоковольтное синусоидальное напряжение частотой 27,12 МГц. Выходная мощность ВЧ генератора – 4 кВт.

Высоковольтное напряжение прикладывается к графитовому расходуемому электроду. В нижнюю часть плазмохимического реактора, на 4 см ниже графитового реактора, тангенциально подается плазмообразующая смесь. Расход плазмообразующего газа контролируется поплавковым ротаметром.

ВЧ ток и плазменный поток разогревают графитовый электрод, который начинает испаряться. При температурах плазмы ВЧФ-разряда молекулярный окислитель может диссоциировать на атомы. Время, необходимое до начала диссоциации, определяется скоростью нагрева, зависящей от температуры плазмы.



Рисунок 4.1 – Принципиальная схема плазмохимического стенда

На рисунке 4.1 обозначены: 1 – ВЧ генератор, 2 – графитовый электрод, 3 – плазмохимический реактор, 4 – система формирования газовой смеси, 5 –

термический окислитель, 6 – кислородный баллон, 7 – теплообменник, 8 – буферный объем, 9 – азотная ловушка, 10 – поплавковый ротаметр, 11 – пробоотборник.

Из-за малого испарения углерода с графитового электрода (3–5 мг за время 3 мин) требуется незначительное количество кислорода. При этом образуется менее 30 мл CO на 40–50 л плазмообразующего газа (гелий + аргон) при мощности 4 кВт используемого ВЧ генератора. Изотопный анализ CO с помощью имеющегося масс-спектрометра затруднен из-за малой концентрации.

Для улавливания всего образующегося угарного газа используется азотная ловушка. Установлено, что моноокись углерода улавливается используемой неэффективно. Поэтому СО азотной ловушкой окисляли до CO_2 В высокотемпературной камере. Для этого газовая смесь, прошедшая через плазменный реактор, смешивалась с избытком кислорода и разогревалась до температуры 1200 °С. Образующийся в результате окисления СО углекислый газ проходил трубу с водяной рубашкой и по силиконовой трубке поступал на азотную ловушку. Эффективность конденсации СО₂ критична к скорости газовой смеси, поэтому часть выходного газа отбирали в буферный объем.

Система отбора и концентрирования пробы включает теплообменник с водяной рубашкой охлаждения, герметичный объем для сбора газообразных продуктов плазменных процессов, форвакуумный механический насос, азотный Для вымораживатель, ротаметр, вакуумные выделения вентили. всего углекислого газа ИЗ образующихся продуктов плазменных процессов используется стеклянная азотная ловушка с внутренним объемом 120 мл. Плазмообразующие газы (Ar, He, O₂) имели чистоту «осч».

Нами разработано и запатентовано устройство для возбуждения ВЧФразряда, не требующее введения электронного резервуара в область электрода [218]. На рисунке 4.2 приведена схема устройства.

Устройство для возбуждения ВЧФ-разряда содержит цилиндрическую диэлектрическую трубку 1, установленную в пазу диэлектрического фланца 2. В осевом отверстии фланца размещен полый силовой электрод 3 так, что его один

конец заглушен и расположен внутри диэлектрической трубки, а другой конец выведен за её пределы.



Рисунок 4.2 – Схема устройства для возбуждения ВЧФ-разряда

Конец силового электрода, расположенный за пределами диэлектрической трубки, снабжен двумя штуцерами 4 и 5. Первый штуцер 4, расположенный на торце силового электрода, соединен с системой водоснабжения 6 (СВ). Второй штуцер 5, ориентированный перпендикулярно оси силового электрода, соединен с системой канализации 7 (СК). Конец силового электрода, расположенный за пределами диэлектрической трубки, электрически связан с высоковольтным электродом ВЧ генератора 8.

На силовом электроде радиально, под острым углом к его оси, установлен дополнительный электрод 9, конец которого заострен и направлен к месту соприкосновения диэлектрической трубки и внешнего электрода 10, который своей вогнутой стороной охватывает часть внешней поверхности диэлектрической трубки. Внешний электрод установлен на одном конце штанги 11, выполненной с

возможностью перемещения параллельно оси диэлектрической трубки. Второй конец штанги через закрепленную на ней электроизолирующую вставку 12 соединен с приводом 13.

Диэлектрическая трубка изготовлена из кварцевого стекла. Фланец выполнен из фторопласта. В качестве силового электрода использована медная трубка. Для штуцеров и использованы медные трубки диаметра, меньшего, чем диаметр силового электрода. В качестве ВЧ генератора может быть использован, например, ВЧГ-2/4 (4 кВт, 17 МГц). Дополнительный электрод представляет собой медный стержень. Внешний электрод изготовлен из листа латуни, загнутого по цилиндрической поверхности. Подвижная штанга представляет собой стальной стержень. Электроизолирующая вставка выполнена из фторопласта. В качестве привода использован шаговый электродвигатель MOTS 1 (12 В, 32 мА).

При работе устройства для возбуждения ВЧФ-разряда непрерывно подают воду в силовой электрод через штуцер из СВ и сливают воду из силового электрода через штуцер в СК. Включают привод, приближают внешний электрод к наружной поверхности диэлектрической трубки и соответственно к дополнительному электроду, расположенному на силовом электроде внутри объема, ограниченного диэлектрической трубкой. С помощью ВЧ генератора подают ВЧ напряжение на силовой и дополнительный электроды.

За счет емкостной связи между силовым электродом и внешним электродом осуществляют электрический пробой промежутка между внешним электродом и заостренным концом дополнительного электрода и возбуждают барьерный разряд между дополнительным электродом и внутренней поверхностью диэлектрической трубки. С помощью привода внешний электрод перемещают параллельно оси диэлектрической трубки в направлении формирования плазменного потока. Этим переносят барьерный разряд с заостренного конца дополнительного электрода на силовой электрод. С помощью барьерного разряда возбуждают ВЧФ-разряд с силового электрода.

Уменьшение величины электрического напряжения, необходимого для бесконтактного возбуждения ВЧФ-разряда, достигается за счет установки на

электроде направленного силовом дополнительного электрода, своим заостренным месту соприкосновения внешнего концом К электрода И диэлектрического барьера. Вокруг заостренного конца дополнительного электрода образуется область с более высокой напряженностью электрического поля, чем для остальной части поверхности силового электрода. Это значительно снижает напряжение зажигания барьерного разряда и увеличивает разрядный ток.

Эксперименты показали, что напряжение, необходимое для возбуждения барьерного разряда ($U_{\text{бар}}$) между дополнительным электродом и внутренней поверхностью диэлектрической трубки, снижается с уменьшением радиуса кривизны заостренного конца дополнительного электрода ($R_{\text{кр}}$).

В экспериментах использовались дополнительные электроды с различными радиусами кривизны заостренного конца. Внешний диаметр диэлектрической трубки составлял 60 мм. Толщина стенки диэлектрической трубки составляла 3 мм. Результаты испытаний устройства представлены в таблице 4.1.

Таким образом, устройство позволяет уменьшить напряжение, необходимое для возбуждения барьерного разряда в устройстве для возбуждения ВЧФ-разряда.

<i>R</i> _{кр} , мм	0,055	0,13	0,25	0,4	0,515	0,65
<i>U</i> _{бар} , кВ	2,4	2,84	3,25	3,4	3,64	3,75

Таблица 4.1 – Результаты испытаний устройства

По результатам моделирования и разработки пробоотборника нами было разработано устройство для отбора пробы из высокотемпературного химически реагирующего потока [189, 181], позволяющее отбирать пробу того же состава, что и поток в области отбора. По результатам разработки подана заявка на полезную модель. На рисунке 4.3 приведена схема устройства для отбора пробы из высокотемпературного химически реагирующего потока.

Устройство для отбора пробы из высокотемпературного химически реагирующего потока содержит корпус 1, внутри которого расположены канал отвода 2 отбираемой пробы, диффузор 3 и конфузор 4 сопла Лаваля. Канал отвода отбираемой пробы образован внутренней поверхностью корпуса и имеет цилиндрическую форму. Диффузор и конфузор сопла Лаваля выполнены в виде усеченных конических поверхностей.



Рисунок 4.3 – Схема устройства для отбора пробы из высокотемпературного химически реагирующего потока

Диффузор сопла Лаваля соединен в своем наибольшем осевом сечении с каналом отвода отбираемой пробы. Сечение канала отвода отбираемой пробы больше, чем наибольшее осевое сечение диффузора в месте его присоединения. В канале отвода отбираемой пробы установлен холодильник 5, выполненный в виде трубы, одна часть которой изогнута спиралевидно и выведена в канал ввода 6 хладагента, а другая часть – изогнута под прямым углом и выведена в канал отвода 7 хладагента.

Холодильник установлен в канал отвода отбираемой пробы, касаясь его поверхности. Каналы ввода и отвода хладагента выполнены на конце корпуса. Канал ввода хладагента соединен с выходным патрубком жидкостного насоса, который соединен входным патрубком с резервуаром для хладагента. Канал отвода хладагента соединен с резервуаром для хладагента. В конце канала отвода отбираемой пробы размещен штуцер 8 для подключения к вакуумному насосу системы анализа химического состава.

Устройство для отбора пробы из высокотемпературного химически реагирующего потока устанавливают при помощи держателя, размещенного неподвижно на штативе, соосно с реактором, в котором формируют высокотемпературный химически реагирующий поток, пробу которого отбирают.

При работе устройства с помощью жидкостного насоса, хладагент из резервуара непрерывно подают в канал ввода хладагента и выводят его через канал отвода хладагента в резервуар.

При помощи вакуумного насоса системы анализа химического состава, например, 2HBP-250Д, в канале отвода отбираемой пробы создают давление в диапазоне 2–8 мм рт. ст. Напускают в конфузор сопла Лаваля пробу в виде части высокотемпературного химически реагирующего потока за счет перепада давления между каналом отвода отбираемой пробы и объемом, в котором распространяется высокотемпературный химически реагирующий поток. За счет движения в конфузоре и диффузоре сопла Лаваля проба разгоняется до сверхзвуковых скоростей и охлаждается до температуры ниже температуры прекращения химических превращений.

Охлажденную пробу, прокачивают через канал отвода отбираемой пробы и дополнительно охлаждают с помощью холодильника, а затем подают через штуцер в вакуумный насос системы анализа химического состава.

При разработке плазмохимического стенда нами было спроектировано устройство для концентрирования компонентов газовой смеси, позволяющее концентрировать малые количества компонентов газовой смеси, имеющих температуру конденсации выше температуры кипения хладагента при исключении прямого контакта газовой смеси с хладагентом. По результатам разработки подана заявка на полезную модель. Схема устройства приведена на рисунке 4.4.
Устройство для концентрирования газовой смеси содержит, соединенные последовательно трубопроводами, канал ввода 1 смеси, вентиль 2, вымораживатель 3 в виде пустотелого вертикального цилиндрического сосуда, снабженного двумя патрубками, трехходовой кран 4, вакуумную систему 5. Баллон накопления 6 концентрированных компонентов газовой смеси соединен с вымораживателем и вакуумной системой через трехходовой кран. Канал ввода смеси соединен с объемом, содержащим газовую смесь.



Рисунок 4.4 – Схема устройства для концентрирования компонентов газовой смеси

В В качестве вентиля использован стеклянный кран. качестве вымораживателя выбрана азотная ловушка со стаканом (ЭСК2-655). В качестве крана использован трехходовой кран индивидуальной трехходового с пришлифовкой (1 КЗХ). Вакуумная система образована трубопроводом с (2HBP-250Д). В баллона вакуумным насосом качестве накопления компонентов газовой выбран концентрированных смеси предварительно откачанный вакуумной системой газовый баллон объемом 5 л. В качестве хладагента могут быть использованы, например, жидкий азот, жидкий гелий, жидкий аммиак, жидкий кислород.

При работе устройства канал ввода смеси устройства для концентрирования компонентов газовой смеси устанавливают перпендикулярно реактору, в котором формируют поток газовой смеси, при помощи держателя, закрепленного на

штативе. При помощи трехходового крана соединяют вакуумную систему с баллоном накопления 6 концентрированных компонентов газовой смеси для создания в нем разрежения. Трехходовым краном соединяют вымораживатель и вакуумную систему. Открывают вентиль. Создают разрежение в канале ввода смеси и внутреннем объеме вымораживателя при помощи вакуумной системы. Стакан вымораживателя наполняют хладагентом.

Создают исходную газовую смесь, например, плазменный поток. Напускают газовую смесь в канал ввода смеси. Подают газовую смесь через вентиль в вымораживатель. За счет теплообмена с хладагентом осаждают компоненты газовой смеси, температура конденсации которых выше температуры кипения хладагента. Компоненты газовой смеси, температура конденсации которых ниже температуры кипения хладагента, выводят в вакуумную систему при помощи перепада давления.

После заполнения вымораживателя, его соединяют с баллоном накопления концентрированных компонентов газовой смеси при помощи трехходового крана. Закрывают вентиль. Сливают хладагент из вымораживателя. За счет теплообмена с окружающей средой испаряют конденсированные компоненты газовой смеси из вымораживателя и напускают их в баллон накопления концентрированных компонентов газовой смеси за счет разрежения.

4.2 Методика эксперимента

При проведении процесса неполного окисления паров углерода устанавливали расход плазмообразующих газов: аргона – 5–10 л/мин, гелия – 5– 10 л/мин, кислорода (эквивалентное количество паров воды) – 5–10 мл/мин. Открывали кислородный баллон, подающий газ в термический окислитель. Включали насос, прокачивающий газовую смесь из реактора в термический окислитель и далее. Включали водное охлаждение теплообменника.

Нажатием кнопки на ВЧГ поджигался ВЧФ-разряд в плазмохимическом реакторе. Плазмообразующая смесь и газовые продукты реакции окисления

углерода попадали в термический окислитель, где моноокись углерода окислялась до диоксида углерода. Далее газовая смесь попадала в теплообменник, где охлаждалась за счет теплопроводности. После охлаждения смесь попадала в буферный объем, отсеченный клапаном от азотной ловушки. Разряд поддерживался в течение 3 минут, после чего происходило автоматическое выключение ВЧГ. Время работы ВЧГ могло быть изменено при помощи встроенного в генератор реле времени.

Сразу после прекращения разряда буферный объем отсекался от теплообменника ручным клапаном. Объем азотной ловушки и подводящих к ней каналов откачивался вакуумным насосом, после чего насос выключали. В азотную ловушку заливали жидкий азот. После прекращения активного кипения азота, открывали клапан, соединяющий внутреннюю полость азотной ловушки и буферный объем.

Газовая смесь медленно вытекала через азотную ловушку. При времени накопления газов 3 мин в объем 24 л, вымораживание углекислого газа происходило за время 30–35 минут. После удаления всего газа из буферного объема и накопления конденсата во внутренней полости азотной ловушки она отсекалась клапаном. При помощи вакуумного насоса внутренняя полость азотной ловушки откачивалась для удаления остаточного плазмообразующего газа. Эта мера позволяла увеличить долю углекислого газа, отбираемого для изотопного анализа.

Далее, удаляли жидкий азот из ловушки и нагревали ее до комнатной температуры, в результате чего конденсированный CO₂ испарялся и заполнял внутреннюю полость ловушки. При этом удается получать 5–20 мл газовой смеси, содержащего по объему 15–30% диоксида.

Отбор пробы из герметичного объема азотной ловушки проводили с помощью поршневого насоса. Объем поршневого насоса после затягивания части пробы герметизировался зажимом.

Далее полученную газовую смесь, содержащую моноокись и диоксид углерода, переносили в поршневом насосе и подавали в рабочую трассу массспектрометра для изотопного анализа.

При исследовании влияния магнитного поля на протекающие процессы, перед возбуждением разряда устанавливали магниты на заданных точках, как показано на рисунке 2.1.

4.3 Изотопный анализ продуктов плазмохимических процессов

Изотопный анализ отбираемых газовых проб проводился на времяпролетном масс-спектрометре ЭМГ 20-9, имеющем разрешение 400 в диапазоне массовых чисел 30–50. Пример экспериментального спектра, зарегистрированного при помощи специального ПО масс-спектрометра, приведен на рисунке 4.5.

Видно, что в спектре присутствует большое количество линий, соответствующих основным массам, осколкам, образовавшимся при ионизации в масс-спектрометре, а также линии, соответствующие двукратной ионизации молекул. Так, например, пик 28 массы может включать в себя осколок от развала молекулы CO₂, произошедшего при столкновении с электроном в ионизаторе, а также моноокись углерода, отобранную из плазмохимического реактора.



Рисунок 4.5 – Пример экспериментального спектра отобранной смеси

Пик, соответствующий массе 22, является результатом двукратной ионизации части молекул CO₂. Для правильной оценки изотопного состава необходимо учитывать эти факторы.

Для оценки эффективности процесса окисления углерода в плазмохимическом реакторе и эффективности работы системы отбора необходимо также проводить элементный анализ состава.

Каждый пик имеет форму, показанную на рисунке 4.6. Сигнал имеет положительную (информативную) и отрицательную части. Отрицательная часть характеризует процесс выравнивания заряда на микроканальной пластине (МКП), являющейся чувствительным элементом масс-спектрометра.

На положительную часть сигнала приходятся несколько значений интенсивности, расположенных на равных промежутках друг от друга. Общая ширина пика при этом определяется разбросом скоростей ионов одной массы в соответствии с распределением Максвелла. Площадь под кривой сигнала является более точным отображением концентрации компонента, чем максимальная интенсивность. При оценке концентрации компонентов пробы необходимо также учитывать собственные шумы масс-спектрометра.



Рисунок 4.6 – Форма регистрируемого пика

113

Величина регистрируемого пика связана не только с содержанием компонента данной массы, но и с эффективностью работы каналов МКП, в момент времени, соответствующий времени прилета этой массы. Поэтому при анализе полученных спектров необходима калибровка масс, заключающаяся в определении поправочных коэффициентов для величины сигналов пиков. При этом используются известные соотношения масс изотопов и элементов.

Например, коэффициент для ¹³CO₂ (45 масса) может быть определен из анализа масс-спектров чистого углекислого газа:

$$k = \frac{S_{45}}{S_{44}} \cdot \frac{C_{12}}{C_{13}},\tag{4.1}$$

где S_{44} , S_{45} – сигналы 45 и 44 масс соответственно, C_{12} – содержание ¹²С в природной смеси (98,9%), C_{13} – содержание ¹³С в природной смеси (1,1%).

Суммарный сигнал любого пика спектра можно представить как сумму площадей криволинейных трапеций, основаниями которых являются соседние интенсивности, входящие в пик, а высотой – расстояние между этими интенсивностями (рисунок 4.7).

Таким образом, информативный сигнал пика может быть определен как:

$$S = \left(\Delta m \cdot \sum_{i=0}^{n} \frac{1}{2} I_i - S_N\right) \cdot k , \qquad (4.2)$$

$$S_{N} = \frac{1}{2} (I_{0} + I_{n}) (m_{n} - m_{0}), \qquad (4.3)$$

где Δm – расстояние между двумя соседними интенсивностями, I_i – интенсивность, S_N – вклад собственных шумов масс-спектрометра, k – поправочный коэффициент, I_0 , I_m – первая и последняя интенсивности пика соответственно, m_0 и m_n – массы, соответствующие первой и последней интенсивностям в пике.

Наиболее эффективным при этом является сравнение экспериментальных спектров co спектрами чистых газов. Для газов, присутствующих В плазмообразующей смеси, определяются коэффициенты, соответствующие степени развала молекул на определенные компоненты, а также степень двукратной Также ионизации. возможно определение концентрации

Macca	Поправочный коэффициент k, отн.ед.	Природа
13,3	300	трехкратная
		ионизация
20	5,92	двукратная
		ионизация
36	401	изотоп

Таблица 4.2 – Дополнительные пики в спектре от аргона

Таблица 4.3 – Дополнительные пики в спектре от кислорода

Macca	Поправочный коэффициент k, отн.ед.	Природа
16	12,35	осколок/двукратная ионизация

Таблица 4.4 – Дополнительные пики в спектре от углекислого газа

Macca	Поправочный коэффициент k, отн.ед.	Природа
12	26,5	осколок
22	67,87	двукратная
		ионизация
28	10,62	осколок
32	264,38	осколок
45	56,38	изотопическая
		молекула

В плазменных процессах может наблюдаться кинетический изотопный эффект [219]. Поэтому при экспериментальном исследовании влияния магнитного поля на неполное окисление углерода нами предварительно регистрировался масс-спектр продуктов изучаемых реакций, проводимых без внешнего магнитного поля («нулевой»). Оценка влияния магнитного поля проводилась сравнением масс-спектров состава плазменных систем с «нулевым» спектром.

В экспериментальных масс-спектрах регистрируются гелий, аргон. Из продуктов плазмохимических процессов регистрируется СО, а иногда СО₂. При плазменном окислении в реакторе без воздействия магнитным полем установлено, что образующийся СО имеет природное содержание изотопов.

Установлено, что в плазменных процессах, протекающих при атмосферном давлении, концентрация изотопа ¹³С в продуктах реакции зависит от величины магнитного поля, расстояния между областью приложения магнитного поля и началом плазменного канала.

Для изучения влияния величины магнитного поля нами использовались два типа постоянных магнитов – Nd-Fe-B (1,2 Тл) и ферритовые (0,2 Тл). Магниты устанавливались попарно разноименными полюсами друг к другу для замыкания силовых линий друг на друга и таким образом, усиления магнитного поля.

Экспериментальные данные о содержании ¹³С в моноокиси углерода в продуктах плазменных процессов, в зависимости от расстояния от точки отрыва плазменного факела от электрода до центра магнитного поля, приведены на рисунке 4.7. Постоянные магниты, использованные при получении экспериментальных данных, приведенных на рисунке 4.7: a – ферритовые [182], δ – Nd-Fe-B [181].

Из рисунка 4.8 видно, что при наложении внешнего постоянного магнитного поля на ВЧФ-разряд, содержание ¹³С в газообразных продуктах плазмохимической реакции неполного окисления углерода увеличивается.

При использовании магнитов с индуктивностью 0,2 Тл содержание ¹³С в угарном/углекислом газе может достигать 1,41 %. Таким образом, однократный коэффициент разделения составит \approx 1,28.

Использование магнитов с индуктивностью 1,2 Тл содержание ¹³С в газовых продуктах реакции достигает 1,78 %. Однократный коэффициент разделения в этом случае равен 1,63.



Рисунок 4.7 – Содержание изотопа ¹³С в СО при окислении углерода в магнитном поле в ВЧФ-разряде

Существенное различие достигаемых результатов, по нашему мнению, является следствием различной величины магнитного поля. Это приводит к различным частотам прецессии спинов неспаренных электронов РП. При этом реакционная способность таких РП будет различна, что приводит к различному изотопному обогащению.

Сложный характер зависимости содержания 13 С в газовых продуктах реакции от расположения магнитного поля является следствием сложности контроля подачи малых количеств окислителя, в результате чего его количество может различаться для разных измерений. При этом содержание 13 С в газовых продуктах реакции будет также отличаться.

117

4.4 Анализ плазменных процессов и оценка разделения изотопов при плазменном неполном окислении углерода

В плазмохимическом реакторе пары углерода подхватываются потоком низкотемпературной плазмы (по центру реактора) И холодного (на периферии). Пары плазмообразующего газа углерода, достигающие периферийной части конденсируются на стенках. В качестве окислителя рассматривается газообразный кислород. Равновесные составы кислородных частиц, образующихся в низкотемпературной аргон-кислородной плазме, рассчитанные по программе ТЕРРА, приведены на рисунке 4.8.



Рисунок 4.8 – Состав кислородной плазмы при разных температурах: 1 – О2, 2 – О

Видно, что при температуре свыше 3600 К распадается более чем 1/3 молекул кислорода. При температурах свыше 5000 К доля молекулярного кислорода незначительна.

Для химических реакций, протекающих в плазменных условиях, применяется неравновесная химическая кинетика, учитывающая дискретность энергетических уровней молекул и атомов и их функцию распределения, а также переходы между энергетическими состояниями. При этом система уравнений химической кинетики описывает многоканальные процессы. Каждое отдельное уравнение этой системы связывает скорость изменения концентрации реагирующих частиц (атомов, ионов, радикалов) данного вида в *i*-м энергетических состояниях, с

Реакции окисления радикалов углерода в низкотемпературной плазме ВЧФразряда, селективные по изотопам:

$$\uparrow C + \downarrow O - O \downarrow \to CO + O \downarrow, \tag{4.4}$$

$$\uparrow C + \downarrow O - O \uparrow \rightarrow CO + O \downarrow, \tag{4.5}$$

$$\uparrow C + \downarrow O \to CO. \tag{4.6}$$

Сепарация изотопов в реакции:

$$CO + O \to CO_2 \tag{A.13}$$

происходит в соответствии с отношением энергий связи изотопомеров в продуктах и мала.

Скорости образования СО с ¹²С и ¹³С описываются как:

$$\frac{dC\left[{}^{12}CO\right]}{dt} = k_1 C\left[{}^{12}C\right] C[O] + k_3 C\left[{}^{12}C\right] C[\hat{I}_2], \qquad (4.7)$$

$$\frac{dC\left[{}^{13}CO\right]}{dt} = k_2 C\left[{}^{13}C\right]C[O] + k_4 C\left[{}^{13}C\right]C[\hat{I}_2], \qquad (4.8)$$

где k_1 , k_2 – константы скоростей по реакции (4.6) для ¹²С и ¹³С соответственно, k_3 , k_4 – константы скоростей по сумме реакций (4.4) и (4.5) для ¹²С и ¹³С соответственно.

Для природной смеси:

$$\frac{C\left[{}^{13}C\right]}{C\left[{}^{12}C\right]} \approx 0,0111.$$
(4.9)

Как показано выше, содержание 13 С в СО при использовании магнитов 0,2 Тл составило 1,41%. Таким образом, наложение магнитного поля привело к увеличению скорости окисления для 13 С в 1.29 раза. В случае использования магнитов 1,2 Тл увеличение скорости реакции для 13 С произошло в 1,63 раза.

В условиях термодинамического равновесия распределение молекул по скоростям теплового движения описывается уравнением Максвелла. Частота

столкновения одной пробной частицы типа 1 с частицами типа 2 с концентрацией n_{02} (радиусами r_{01} и r_{02}) [221]:

$$v_{12} = \sqrt{8\pi R T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)} \left(r_{01} + r_{02}\right)^2 n_{02} \cdot$$
(4.10)

Уравнение Больцмана для распределения электронов в атоме по возбужденным состояниям [221]:

$$N_{j} = \frac{\gamma_{j}}{\gamma_{i}} N_{i} \exp\left(-\frac{E_{j} - E_{i}}{kT}\right).$$
(4.11)

В результате теплового движения молекулы сталкиваются хаотично во времени – в каждый момент времени можно наблюдать пары частиц, находящихся в соприкосновении. Для упрощения рассмотрения все столкновения будем считать происходящими одновременно и периодически. Частоту таких столкновений примем равной одной из частот столкновений химически активных частиц. Такое упрощение не требует изменения феноменологической модели плазменных процессов, но позволит проследить проявляющиеся в внешнем магнитном поле закономерности.

В плазменных процессах, протекающих в магнитном поле, при каждом столкновении из газовой фазы будет исчезать часть атомов углерода и кислорода (с образованием угарного газа), образующих синглетные пары валентных электронов. При первичном столкновении с равномерным распределением фаз прецессии спинов в пространстве исчезает часть радикалов, обладающих разными скоростями теплового движения, всех возможных энергетических состояний с равной вероятностью. При следующем столкновении реагенты, частота столкновения которых кратна частоте парамагнитного резонанса радикалов, будут меньше образовывать синглетные пары спинов валентных электронов. Поэтому при каждом последующем столкновении радикалов в процессе теплового движения, более вероятно, в химической реакции будут участвовать радикалы, частоты столкновения которых не кратны разности их частот парамагнитных резонансов.

Восстановление равновесного пространственного распределения радикалов по фазам прецессии спинов их электронов происходит из-за столкновения с атомами инертного газа по закону [222]:

$$S(t) = S(0) \exp(-t/\tau),$$
 (4.12)

где т – время релаксации фаз прецессии спинов (спин-спиновая релаксация), *t* – время.

Энергетический сдвиг в магнитном поле между разными спиновыми состояниями валентного электрона радикала, определяющий частоту прецессии спина ω :

$$\Delta E = \hbar \omega = g \mu_B (H + a), \qquad (4.13)$$

где ω – частота прецессии спина валентного электрона, \hbar – постоянная Планка, H – напряженность магнитного поля, a – постоянная сверхтонкого взаимодействия, g – фактор спектроскопического расщепления, $\mu_{\rm B} = 9,27 \ 10^{-24}$ Дж/Тл – электронный магнетон Бора, e – электрический заряд электрона, $m_{\rm e}$ – масса электрона.

Необходимо учитывать столкновения радикалов О и С, участвующих в процессе окисления, в возбужденных состояниях выше энергии активации реакции. В модели сепарации изотопов предполагали следующее: для преимущественного выделения ¹²С в конденсированную фазу необходимо, чтобы средняя частота столкновений О и ¹²С была кратна разности парамагнитных частот наиболее химически активных возбужденных состояний указанных реагентов, с учетом их концентраций. При этом скорость процесса окисления изотопа ¹²С уменьшается, что при охлаждении плазмы (закалка) приводит к его преимущественной конденсации.

Условие преимущественного перехода ¹²С в сажу связывает уравнения (4.10) и (4.13), которое необходимо применить ко всем возбужденным состояниям радикалов. Известны 614 уровней возбужденных состояний атомарного кислорода, а также 282 уровня возбужденных атомов углерода [223], предшествующих ионизации – отрыву валентного электрона.

Химическая реакция по уравнению (4.6) в условиях низкотемпературной требует дополнительной активации [224]. Поэтому плазмы не каждое благоприятное, с точки зрения закона сохранения спина с учетом соотношения неопределенности, столкновение радикалов С и О приводит к формированию молекулы СО. При температурах менее 3600К количество молекулярного кислорода в низкотемпературной плазме преобладает над атомарным. Поэтому в окисление углерода в низкотемпературной плазме значительный вклад вносит молекулярный кислород. Энергия активации химической реакции (4.4) составляет 16,71 кДж/моль в диапазоне температур 1500-4200 К и давления 0,5-1,2 атм [225].

В близких термодинамическому условиях, к равновесию. вклад возбужденных состояний в химическую реакцию ограничен экспоненциальной зависимостью уменьшения заселенности в уравнении Больцмана (4.11). Из закона Больцмана следует, что при температуре менее 4000 К существенны термы: ³P₀, ³P₁, ³P₂, ¹D₂ атома углерода; ³P₂, ³P₁, ³P₀, ¹D₂ атомов кислорода [225]. Лишь энергия углерода в состоянии ¹D₂ превышает энергию активации реакции (4.4), составляющей 1390 см⁻¹. Поэтому в образовании химической связи по реакции (4.4) вносят вклад лишь углерод на уровне ${}^{1}D_{2}$, а в реакции окисления атомарным кислородом – ³P₀, ³P₁, ³P₂, ¹D₂. Основные химически активные частицы окислителя в плазме кислорода – атомы в основном состоянии O(³P) и метастабильные молекулы в возбужденных состояниях $a^{1}\Delta_{\sigma}$ и $b^{1}\Sigma_{\sigma}^{+}$ [226].

Изотоп ¹³С имеет парамагнитное ядро со спином 0,5. Поэтому частоты прецессии во внешнем магнитном поле спинов валентных электронов ¹²С и ¹³С отличаются. Однако ¹³С также будет частично окисляться из-за максвелловского распределения по скоростям, обеспечивающего части радикалов благоприятные условия, с точки зрения динамики спина валентного электрона между столкновениями, для образования химической связи. Для химической кинетики вклад радикалов ¹⁷О и ¹⁸О в окисление незначителен из-за малого их количества.

Проводилось компьютерное моделирование процесса неполного окисления атомарного углерода в Ar-O₂ плазме, помещенной во внешнее магнитное поле, с

учетом рассмотренных выше явлений и табличных значений спектроскопических параметров.

Экспериментально полученные значения концентрации ¹³С в продуктах неполного окисления паров углерода во внешнем магнитном поле, приведенные на рисунке 4.7, меньше, чем получается в результате моделирования процессов окисления и конденсации с учетом парамагнитных явлений в магнитном поле. Это в первую очередь связано с пренебрежением при моделировании вклада CO₂, который появляется из-за окисления сажи в диффузной оболочке ВЧФ-разряда остатками кислорода в этих областях и разбавления продуктов селективных по изотопам процессов. Для получения максимальной сепарации изотопов углерода необходимо значительное внимание уделять контролю скорости испарения графита и количества вносимого окислителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые обнаружено обогащение CO по 13 C в результате радикальных процессов в низкотемпературной плазме, находящейся в постоянном магнитном поле. Показано, что это возможно лишь при воздействии магнитным полем на область плазменного потока, в котором происходит неполное окисление углерода.

2. Впервые разработана феноменологическая модель элементарных процессов в плазме, помещенной в постоянное магнитном поле, с учетом спиновой динамики. Модель может быть использована при оптимизации процесса разделения изотопов с магнитными и немагнитными ядрами в газовой фазе.

3. Разработаны устройства: для определения газовой температуры плазменного потока, для возбуждения высокочастотного факельного разряда, для отбора пробы из высокотемпературного химически реагирующего потока.

Наложение внешнего магнитного поля с индукцией не менее 1,2 Тл на ту область плазменного потока, в которой происходит неполное окисление углерода, приводит к обогащению СО по ¹³С до 1,78%.

Действие внешнего магнитного поля с индукцией не менее 0.2 Тл на область плазменного потока, в которой происходит неполное окисление углерода, вызывает проявление спинового эффекта, результатом которого является обогащение СО по ¹³С до 1,41%.

Дальнейшие исследования спинового эффекта в плазмохимических реакциях, протекающих в магнитном поле, связаны с математическим моделированием селективных по изотопам процессов и проведением экспериментальных исследований по поиску условий, обеспечивающих максимальное обогащение СО по изотопу ¹³С.

Диссертационная работа Ижойкина Д.А. является законченной самостоятельной научно-квалификационной работой, в которой описано новое явление, представляющее интерес в связи с поиском новых эффективных методов разделения изотопов.

Автор выражает благодарность научному консультанту профессору В.Ф. Мышкину за постоянную помощь при проведении исследований, полезные советы и поддержку на

125 Историция биоронович

протяжении всех этапов работы. Искренняя благодарность коллективу кафедры технической физики Томского политехнического университета за ценные комментарии и замечания, полученные во время обсуждений различных материалов исследования.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- 1 ЯМР ядерный магнитный резонанс.
- 2 СВЧ сверхвысокочастотный.
- 3 ВЧ высокочастотный.
- 4 ВЧФ-разряд высокочастотный факельный разряд.
- 5 ЭПР электронный парамагнитный резонанс.
- 6 РП радикальная пара.
- 7 СТВ сверхтонкое взаимодействие.
- 8 МИЭ магнитный изотопный эффект.
- 9 ВЧИ высокочастотный индукционный.
- 10 ДУ дифференциальное уравнение.
- 11 ВЧЕ высокочастотный емкостной.
- 12 ФЭС фотоэлектронный счетчик.
- 13 ИК инфракрасный.
- 14 СИД светоизлучающий диод.
- 15 ИЦР ионно-циклотронный резонанс.
- 16 ФЭУ фотоэлектронный умножитель.
- 17 ТТЛ транзисторно-транзисторная логика.
- 18 УДП ультрадисперсный.
- 19 СВ система водноснабжения.
- 20 СК система канализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Применение изотопного маркера ¹³С для оценки параметров роста и аккумулирования углерода растениями / А.А. Артюхов, Г.Ю. Григорьев, А.Н. Рублев и др. // Перспективные материалы. – 2011. – № 10. – С. 345–349.

2. Степанов Е.В. Методы высокочувствительного газового анализа молекул-биомаркеров в исследованиях выдыхаемого воздуха / Е.В. Степанов // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. – 2005. – Том 61. – С. 5–47.

3. Кузьмина Н.Б. Что такое ядерная медицина [Электронный ресурс]. – Центр ядерной медицины НИЯУ МИФИ. – Режим доступа: http://nm.mephi.ru/system/files/file/upload/brochure_0.pdf.

4. Study of the Electronic Structure and Properties of ¹³C-Isotope-Based Composites / E.I. Zhmurikov, A.I. Romanenko, L.G. Bulusheva et al. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2007. – Vol. 1. – N_{2} 6. – pp. 645–650.

5. Liu L. Isotope Labeling of Carbon Nanotubes and Formation of ${}^{12}C{-}^{13}C$ Nanotube Junctions / L. Liu, S. Fan // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Nº 123. – pp. 11502–11503.

6. Li X. Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling / X. Li, W. Cai, L. Colombo, R.S. Ruoff // Nano Letters. – 2009. – Vol. 9. – № 12. – pp. 4268–4272.

7. Ежов В.Н. Вывод из эксплуатации промышленных уран-графитовых реакторов [Электронный ресурс] / В.Н. Ежов, А.В. Керекеша, В.Ф. Петрунин и др. // Сибирь атомная. XXI век: Сборник трудов Всероссийской научно-технической конференции, Томск, 9–12 декабря 2008 г. – 5 с. – Режим доступа: http://tac.tomsk.ru/files/sa21/kerekesha.doc.

8. Wise M. Management of UKAEA graphite liabilities / M. Wise // In: Proc. of Technical Committee «Nuclear Graphite Waste Management». Manchester, United Kingdom. – 18-20 Oct. 1999. – 14 p.

Цыганов А.А. Проблемы утилизации реакторного графита остановленных промышленных уран-графитовых реакторов / А.А. Цыганов, В.И. Хвостов, Е.А. Комаров и др. // Известия ТПУ. – 2007. – Т. 310. – № 2. – С. 94–98.

Ижойкин Д.А. Разработка процесса переработки облученного графита / Д.А. Ижойкин, И.А. Ушаков, О.Д. Звеков // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 2/2. – С. 65–69.

 Долголенко Д.А. Разделение изотопов в плазме на основе ионного циклотронного резонанса / Д.А. Долголенко, Ю.А. Муромкин // УФН. – 2009. – Том 179. – № 4. – С. 369–382.

 Бардаков В.М. Плазмооптическая масс-сепарация изотопов в магнитном поле линейного тока / В.М. Бардаков, Г.Н. Кичигин, Н.А. Строкин, Е.О. Царегородцев // ЖТФ. – 2010. – Том 80. – Вып. 10. – С. 115–119.

Ковтун Ю.В. Действующие и разрабатываемые магнито-плазменные сепараторы для разделения вещества на элементы и их изотопы / Ю.В. Ковтун, Е.И. Скибенко, В.Б. Юферов // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 2. – С. 149–154.

Сазонов Р.В. Исследование изотопного состава продуктов плазмохимической конверсии гексафторида серы / Р.В. Сазонов, А.И. Пушкарев, С.А. Сосновский // Известия ТПУ. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 69–72.

15. Керимкулов М.А. Наблюдение обратного изотопического эффекта при плазмохимическом разложении углекислого газа / М.А. Керимкулов, В.Н. Очкин, С.Ю. Савинов и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1991. – Том 54. – Вып. 4. – С. 212–215.

16. Меленевский В.Н. Разделение изотопов азота при синтезе окиси азота в высокочастотном факельном разряде II / В.Н. Меленевский, И.А. Тихомиров, В.В. Марусин // Известия ТПИ. – 1967. – Т. 148. – С. 182–184.

17. Меленевский В.Н. Разделение изотопов азота и кислорода при синтезе окиси азота в дуговом разряде І / В.Н. Меленевский, И.А. Тихомиров, Ю.Г. Басов // Известия ТПИ. – 1967. – Т. 148. – С. 178–181.

18. Kalinchak V.V. Influence of internal response on the critical conditions of heat and mass transfer of carbon particles / V.V. Kalinchak, V.I. Sadkovskii, S.G.

Orlovskaya // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 1998. – Vol. 71, № 5 – C. 866–873.

Асиновский Э.И. Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях / Э.И. Асиновский, А.В. Кириллин, А.В. Костановский // УФН. – 2002. – Том 172. – № 8. – С. 931–944.

20. Калпакчиева Р. Сильнонейтроноизбыточные изотопы элементов с 6 ≤ Z ≤ 10 / Р. Калпакчиева, Ю.Э. Пенионжкевич // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2002. – Том 33. – Вып. 6. – С. 1246–1307.

21. O'Leary M.H. Carbon isotope fractionation in plants / M.H. O'Leary // Phytochemistry. – 1981. – Vol. 20. – № 4. – pp. 553–567.

22. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, 2nd Edition / Edited by Robert Michener and Kate Lajtha. – Hong Kong: Wiley-Blackwell, 2007. – 594 p.

23. Ruby E.G. Fractionation of Stable Carbon Isotopes during Chemoautotrophic Growth of Sulfur-Oxidizing Bacteria / E.G. Ruby, H.W. Jannasch, W.G. Deuser // Applied and Environmental Microbiology. – 1987. – Vol. 53. – № 8. – p. 1940–1943.

24. Miller L.G. Large carbon isotope fractionation associated with oxidation of methyl halides by methylotrophic bacteria / L.G. Miller, R.M. Kalin, S.E. McCauley et al. // PNAS. $-2001. - Vol. 98. - N_{2} 10. - pp. 5833-5837.$

25. Gladyshev M.I. Stable Isotope Analyses in Aquatic Ecology (a rewiev) / M.I.
Gladyshev // Journal of SibFU. Biology. – 2009. – № 2(4). – C. 381–402.

26. Sobotovich E.V. Role of Isotopes in the Biosphere. Chapter 2 / E.V. Sobotovich, I.V. Florinsky, O.B. Lysenko, D.M. Grodzinsky // Man and the Geosphere, Editor: Florinsky I.V., Nova Science Publishers, 2010. – pp. 33–68.

27. Скляров Е.В. Интерпретация геохимических данных: учебное пособие / под ред. Е.В. Склярова. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 288 с.

28. Фомин Ю.А. Изотопы углерода и кислорода в карбонатах амфиболовых метасоматитов Сергеевского месторождения золота (Украинский щит) / Ю.А. Фомин, Ю.Н. Демихов // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. – 2007. – № 1. – С. 136–142.

29. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода / Э.М. Галимов.
 – М.: Недра, 1968. – 226 с.

30. Шкодзинский В.С. Природа различных соотношений изотопов углерода в алмазах / В.С. Шкодзинский // Наука и образование. – 2011. – № 4. – С. 7–11.

31. Алексеев В.А. Гетерогенность изотопного состава углерода ультрадисперсного детонационного алмаза / В.А. Алексеев, А.И. Ивлиев, О.В. Кузнецова и др. // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН». – 2009. – №1(27). – С. 1–3.

32. Keeling C.D. The Concentration and Isotopic Abundances of Carbon Dioxide in the Atmosphere / C.D. Keeling // Tellus. – 1960. – Vol. 12. – Issue 2. – pp. 200–203.

Расулов А.Т. Источник углерода углекислого газа изотопно-тяжелых конкреционных карбонатов / А.Т. Расулов // Литосфера. – 2010. – № 2. – С. 130–134.

34. Маракушев А.А. Факторы образования изотопных аномалий углерода в осадочных породах [Электронный ресурс] / А.А. Маракушев, С.А. Маракушев // Электронный научный журнал «Глубинная нефть». – 2006. – № 7. – С. 2–4. – Режим доступа: http://deepoil.ru/index.php/bazaznaniy/item/50-маракушев-аа-маракушев-са.

35. Lecluse C. Carbon isotopes of irradiated methane ices: implications for cometary ${}^{12}C/{}^{13}C$ ratio / C. Lecluse, F. Robert, R.-I. Kaiser et al. // Astron. Astrophys. – 1998. – No 330. – pp. 1175–1179.

36. Ахеледиани И.Г. Влияние облучения на дефектную структуру графита /
И.Г. Ахеледиани, Т.Л. Калабегишвили, Ц.Т. Таркашвили, Н.Я. Цибахашвили //
Физика твердого тела. – 1993. – Том 35. – № 9. – С. 2536–2541.

37. Холодкевич С.В. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации / С.В. Холодкевич, В.И. Березкин, В.Ю. Давыдов // Физика твердого тела. – 1999. – Том 41. – Вып 8. – С. 1412–1415.

38. Зиатдинов А.М. Нанографены и нанографиты: синтез, строение и электронные свойства / А.М. Зиатдинов // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 5. – С. 57–64.

З9. Елецкий А.В. Графен: методы получения и теплофизические свойства /
А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков // УФН. – 2011. –
Том 181. – № 3. – С. 233–268.

40. Мелешко А.И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты / А.И. Мелешко, С.П. Половников. – М.: «САЙНС-ПРЕСС», 2007. – 192 с.

41. Ральченко В. CVD-алмазы. Применение в электронике / В. Ральченко, В. Конов // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2007. – № 4. – С. 58–67.

42. Образцов А.Н. Влияние структурных особенностей на теплопроводность поликристаллических алмазных пленок / А.Н. Образцов, И.Ю. Павловский, Х. Окуши, Х. Ватанабе // Физика твердого тела. – 19989. – Том 40. – № 7. – С. 1221–1225.

43. Исмагилов Р.Р. Получение и свойства углеродных тубулярных наноструктур: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 // Исмагилов Ринат Рамилович. – М., 2011. – 121 с.

44. Алексеев Н.И. Образование фуллеренов в плазме газового разряда II.
Динамика реакций между заряженными и нейтральными кластерами углерода /
Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев // ЖТФ. – 1999. – Том 69. – Вып. 12. – С. 42–47.

45. Кравчик А.Е. Исследование структуры и свойств нанопористых углеродных материалов, полученных методом термохимической обработки карбидов / А.Е. Кравчик // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2003. – № 3(19). – С. 3–13.

46. Давыдов В.А. Магнитоупорядоченное состояние углерода на основе полифуллеренов С₆₀ / В.А. Давыдов // УФН. – 2002. – Том 172. – № 11. – С. 1295–1299.

47. Van Zee R.J. Electron spin resonance of the C₆, C₈, and C₁₀ molecules / R.J. Van Zee, R.F. Ferrante, K.J. Zeringue, W. Weltner Jr., // J. Chem. Phys. – 1988. – $\mathbb{N}^{\underline{0}}$ 88(6). – pp. 3465–3474.

48. McClure J.W. Theory of the g-factor of two-dimensional graphite / J.W. McClure // Proceedings of 8th Biennial Conference of American Carbon Society, Buffalo, NY, June 19-23, 1967. – 1 p.

49. Mizushima S. Electron Spin Resonance in Irradiated Graphite and Evaporated Carbon Film / S. Mizushima // Proceedings of 8th Biennial Conference of American Carbon Society, Buffalo, NY, June 19-23, 1967. – 1 p.

50. Antonowicz K. Electron Spin Resonance in Nearly Amorphous Carbon / K. Antonowicz, S. Orzheszko, F. Rozploch, T. Szczurek // Proceedings of 8th Biennial Conference of American Carbon Society, Buffalo, NY, June 19-23, 1967. – 1 p.

51. Antonowicz K. g-anisotropy in Nearly Amorphous Carbon as Studied by ESR
/ K. Antonowicz, S. Orzheszko, J. Wieczorek // Proceedings of 8th Biennial Conference of American Carbon Society, Buffalo, NY, June 19-23, 1967. – 1 p.

52. Von Bardeleben H.J. Spins and microstructure of hydrogenated amorphous carbon: A multiple frequency electron paramagnetic resonance study / H.J. Von Bardeleben, J.L. Cantin, A. Zeinert et al. // App. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 78. – № 19. – pp. 2843–2845.

53. Franck J. Uber den Einfluss eines Magnetfeldes auf die Dissoziation angeregter Molecule / J. Franck, W. Grotrian // Z. Phys. – 1921. – № 6. – pp. 35–39.

54. Сагдеев Р.З. Влияние магнитного поля на процессы с участием радикалов и триплетных молекул в растворах / Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов, Ю.Н. Молин // Успехи химии. – 1977. – Том XLVI. – № 4. – С. 569–601.

55. Бучаченко А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях
/ А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. – Новосибирск.: Наука, 1978. –
296 с.

56. Lawler R.G. Some chemical consequences of magnetic interactions in radical pairs / R.G. Lawler, G.T. Evans // Ind. Chim. Belg. – 1971. – V. 36. – P. 1087–1089.

57. Wolber G. Atomic Beam Magnetic Resonance Investigations in the $2p^{2}$ ³*P* Ground Multiplet of the Stable Carbon Isotopes ¹²C and ¹³C / G. Wolber, H. Figger, R.A. Haberstroh, S. Penselin // Z. Physik. – 1970. – No 236. –pp. 337–351.

58. Jones J.A. Spin-selective reactions of radical pairs act as quantum measurements / J.A. Jones, P.J. Hore // Chem. Phys. Lett. – 2010. – № 488. – pp. 90–93.

59. Jones J.A. Reaction operators for spin-selective chemical reactions of radical pairs / J.A. Jones, K. Maeda, P.J. Hore // Chem. Phys. Lett. – 2011. – № 507. – pp. 269–273.

60. Бучаченко А.Л. Второе поколение магнитных эффектов в химических реакциях / А.Л. Бучаченко // Успехи химии. – 1993. – Том 62. – № 12. – С. 1139–1149.

61. Бучаченко А.Л. Химия как музыка / А.Л. Бучаченко. – Тамбов; М.; СПб.; Баку; Вена: Изд-во «Нобелистика», 2004. – 192 с.

62. Бучаченко А.Л. Ядерно-спиновая селективность химических реакций /
А.Л. Бучаченко // Успехи химии. – 1995. – Том 64. – № 9. – С. 863–871.

63. Бучаченко А.Л. Спиновая химия – «новая земля» в науке [Электронный pecypc] / А.Л. Бучаченко, В.Л. Бердинский // РФФИ. Научно-популярные статьи. – 2001. – Режим доступа: http://csr.spbu.ru/pub/RFBR_publications/articles/chemistry/ 2001/spinovaya_himiya_01_chem.pdf.

64. Бучаченко А.Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы / А.Л. Бучаченко // Успехи химии. – 1999. – Том 68. – № 2. – С. 99–118.

65. Коплак О.В. Магнитные эффекты в окислении кремния / О.В. Коплак,
Р.Б. Моргунов, А.Л. Бучаченко // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Том 96. – Вып. 2. – С.
107–109.

66. Снитовский Ю.П. Влияние магнитного поля на скорость травления диоксида кремния в CF₄ + O₂ плазме / Ю.П. Снитовский // ЖТФ. – 2009. – Том 79. – Вып. 6. – С. 141–145.

67. Gelett W.L. The Impact of Magnetic Fields on the Oxidation of Carbon Monoxide at Platinum Electrodes [Электронный ресурс] / W.L. Gelett, J. Leddy // Proceedings of 203rd ECS Meeting – Paris, France April 27 – May 2, 2003. – 1 р. – Режим доступа: http://www.electrochem.org/dl/ma/203/pdfs/2465.pdf.

68. Подоплелов А.В. Применение магнитного изотопного эффекта для разделения тяжелых изотопов на примере олова / А.В. Подоплелов, Т.В. Лешина, Р.З. Сагдеев и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Том 29. – Вып. 7. – С. 419–421.

69. Бучаченко А.Л. Фотохимия уранила: спиновая селективность и магнитные эффекты / А.Л. Бучаченко, И.В. Худяков // Успехи химии. – 1991. – Том 60. – Вып. 6. – С. 1105–1127.

70. Oduro H. Evidence of magnetic isotope effects during thermochemical sulfate reduction / H. Oduro, B. Harms, H.O. Sintim et al. // PNAS. – 2011. – Vol. 108. – № 43. – pp. 17635–17638.

71. Buchachenko A.L. Magnetic isotope effect of magnesium in phosphoglycerate kinase phosphorylation / A.L. Buchachenko, D.A. Kouznetsov, M.A. Orlova, A.A. Markarian // PNAS. – 2005. – Vol. 102. – N_{2} 31. – pp. 10793–10796.

72. Гродзинский Д.М. Влияние магнитного изотопа магния-25 на пострадиационное восстановление клеток *Saccharomyces cerevisiae* / Д.М. Гродзинский, Т.А. Евстюхина, В.К. Кольтовер и др. // Доповіді Національної академії наук України. Біофізика. – 2011. – № 12. – С. 153–157.

73. Летута У.Г. Магнитно-изотопные эффекты магния в клетках E.coli: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 03.01.02 // Летута Ульяна Григорьевна. – Саратов, 2012. – 24 с.

74. Gould I.R. Magnetic Field and Magnetic Isotope Effects on the Products of Organic Reactions / I.R. Gould, N.J. Turro, M.B. Zimmt // Advances in Physical Organic Chemistry. – 1984. – Vol. 20. – N_{2} 1. – pp. 1–53.

75. Зельдович Я.Б. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике / Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич // УФН. – 1988. – Том 155. – Вып. 1. – С. 3–45.

76. Ozawa H. Nuclear Magnetic Relaxation Study of Formic Acid. Isotope Effect and Carbon-13 Relaxation / H. Ozawa, Y. Arata, S. Fujivara // J. Chem. Phys. – 1972. – Vol. 57. – № 4. – pp. 1613–1615.

77. Gottlieb H.P.W. An electron spin density matrix description of nuclear spinlattice relaxation in paramagnetic molecules / H.P.W. Gottlieb, M. Barfield, D.M. Dodrell // J. Chem. Phys. – 1977. – Vol. 67. – N_{2} 8. – pp. 3785–3794. 78. Yamamoto O. Spin–spin coupling constants between carbon13 and bromine in bromomethanes / O. Yamamoto, M. Yanagisawa // J. Chem. Phys. – 1977. – Vol. 67. – N_{2} 8. – pp. 3803–3807.

79. Bogaerts A. Numerical modeling for a better understanding of gas discharge plasmas / A. Bogaerts, K. De Bleecker, V. Georgieva et al. // High Temperature Material Processes. $-2005. - Vol. 9. - N \odot 3. - pp. 321-344.$

80. Jayaraman B. Computational modeling of glow discharge-induced fluid dynamics: A dissertation presented to the graduate school of the university of Florida in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy / Jayaraman Balaji. – Florida, USA, 2006. – 149 p.

81. Tanaka Y. Time-dependent two-temperature chemically non-equilibrium modelling of high-power Ar–N₂ pulse-modulated inductively coupled plasmas at atmospheric pressure / Y. Tanaka // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – N_{2} 39. – pp. 307–319.

82. Hossain M.M. Extinguishing phenomenon and critical discharge boundaries of argon and molecular-gas-seeded argon pulse-modulated induction thermal plasmas / M.M. Hossain, Y. Tanaka, T. Sakuta // Plasma Sources Sci. Technol. – 2003. – № 12. – pp. 22–29.

83. Gleizes A. Thermal plasma modeling / A. Gleizes, J.J. Gonzalez, P. Freton //
J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – № 38. – pp. R153–R183.

84. Liau V.K. A two-temperature model for a microwave generated argon plasma jet at atmospheric pressure / V.K. Liau, M.T.C. Fang, J.D. Yan, A.I. Al-Shamma'a // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – № 36. – pp. 2774–2783.

85. Matveev I.B. Modeling of the Coal Gasification Processes in a Hybrid Plasma
Torch / I.B. Matveev, S.I. Serbin // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2007. –
Vol. 35. – № 6. – pp. 1639–1647.

86. Al-Mamun S.A. Two-Temperature Two-Dimensional Non Chemical Equilibrium Modeling of Ar– CO_2 –H₂ Induction Thermal Plasmas at Atmospheric Pressure / S.A. Al-Mamun, Y. Tanaka, Y. Uesugi // Plasma Chem Plasma Process. – 2010. – No 30. – pp. 141–172.

87. Tandian N.P. Heat Transfer in RF Plasma Sintering: Modeling and Experiments / N.P. Tandian, E. Pfender // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 1997. – Vol. 17. – N_{2} 3. – pp. 353–370.

88. Mostaghlmi J. A two-temperature model of the inductively coupled rf plasma
/ J. Mostaghlmi, P. Proulx, M. Boulos // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 61. – № 5. –
pp. 1753–1760.

89. Кутьин А.М. Окисление хлоридов теллура и вольфрама в емкостном высокочастотном разряде и его анализ на основе неравновесной химической модели плазмы / А.М. Кутьин, В.С. Поляков, А.С. Лобанов, М.Ф. Чурбанов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2010. – № 1. – С. 99–107.

90. Tanaka Y. Numerical and experimental investigations on thermal interaction between thermal plasma and solid polymer powders using induction thermal plasma technique / Y. Tanaka, Y. Takeuchi, T. Sakuyama et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – N_{2} 41. – pp. 1–15.

91. Барвинок В.А. Физическое и математическое моделирование процесса плазмохимического гетерогенного синтеза покрытий из плазменных потоков / В.А. Барвинок, В.И. Богданович // ЖТФ. – 2008. – Том 78. – Вып. 1. – С. 68–73.

92. Beuthe T.G. Modelling of $Ar-CO_2$ Thermal Plasma: A Thesis Submitted to the School of Graduate Studies in Partial Fulfilment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy / Thomas Gordon Beuthe. – McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, 1992. – 323 p.

93. Tachibana K. Diagnostics and modelling of a methane plasma used in the chemical vapour deposition of amorphous carbon films / K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1984. – № 17. – pp. 1727–1742.

94. McFeaters J.S. Numerical Modeling of Titanium Carbide Synthesis in Thermal Plasma Reactors / J.S. McFeaters, R.L. Stephens, P. Schwerdtfeger, M. Liddell // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 1994. – Vol. 14. – № 3. – pp. 333–360.

95. Fan W.Y. A Diode Laser and Modeling Study of Mixed $(CH_4-H_2-O_2)$ AC Plasmas / W.Y. Fan, P.F. Knewstubb, M. Kaning et al. // J. Phys. Chem. A. – 1999. – No 103. – pp. 4118–4128.

96. Martin A.R. Modelling of non-thermal plasma aftertreatment of exhaust gas streams / A.R. Martin, J.T. Shawcross, J.C. Whitehead // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2004. – № 37. – pp. 42–49.

97. Kovacs T. Modelling of Carbon Tetrachloride Decomposition in Oxidative RF Thermal Plasma / T. Kovacs, T. Turanyi, K. Foglein, J. Szepvolgyi // Plasma Chem. Plasma Process. – 2006. – № 26. – pp. 293–318.

98. Вшивков В.А. Применение пакета ChemPAK при моделировании газодинамического реактора / В.А. Вшивков, Г.Г. Черных, О.П. Скляр, А.В. Снытников // Вычислительные технологии. – 2006. – Том 11. – № 1. – С. 35–51.

99. Kraus M. Investigation of mechanistic aspects of the catalytic CO_2 reforming of methane in a dielectric-barrier discharge using optical emission spectroscopy and kinetic modeling / M. Kraus, W. Egli, K. Haffner et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – No 4. – pp. 668–675.

100. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах / Б.Г. Трусов // Ш Междунар. симп. по теор. и прикл. плазмохимии. Сб. матер. Т.І. Иваново, 16 – 21 сентября 2002. – С. 217–220.

101. Бессарабов А.М. Информационные CALS-технологии (ISO-10303 STEP) при моделировании плазмохимического синтеза оксидов особой чистоты / А.М. Бессарабов, М. Ivanov, О.А. Жданович, Л.С. Сапельникова // IV Междунар. симп. по теор. и прикл. плазмохимии. Сб. матер., Иваново, 13 – 18 мая 2005. – С. 204–207.

102. Белов И.А. Термодинамический анализ химического состава плазменнопылевых образований при ионно-химическом травлении [Электронный ресурс] / И.А. Белов, А.С. Иванов, А.Г. Леонов и др. // Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – 2006. – Том 9. – С. 315–325. – Режим доступа: http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/033.pdf. 103. Власов В.А. Плазмохимические ВЧ-установки для переработки промышленных токсичных отходов [Электронный ресурс] / В.А. Власов, С.А. Сосновский, И.А. Тихомиров // Известия ТПУ. – 2002. – Т. 305. – Вып. 3: Проблемы и перспективы технологий атомной промышленности : тематический выпуск. – С. 352–358. – Режим доступа: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/2002/v305/i3/62.pdf.

104. Власов В.А. Термодинамическое моделирование плазмохимических процессов переработки фторидов металлов / В.А. Власов, И.А. Тихомиров, С.А. Сосновский // Известия ТПУ. – 2003. – Т. 306. – № 2. – С. 42–44.

105. Власов В.А. Термодинамический расчет равновесного состава воздушной плазмы, взаимодействующей с компонентами пиротехнических составов / В.А. Власов, И.А. Тихомиров, А.В. Астапенко // Известия ТПУ. – 2003. – Т. 306. – № 3. – С. 44–47.

106. Галянина Е.А. Изучение методом термодинамического моделирования возможности определения серы по молекулярному спектру поглощения СS в пламенах ацетилен-воздух и ацетилен-динитрооксид / Е.А. Галянина, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 2008. – Т. 12. – № 3-4. – С. 113–119.

107. Foglein K.A. Comparative Study of the Decomposition of CCl_4 in Cold and Thermal Plasma / K.A. Foglein, P.T. Szabo, A. Dombi, J. Szepvolgyi // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2003. – Vol. 23. – No 4. – pp. 651–664.

108. Пушкарев А.И. Плазмохимические процессы, инициируемые импульсным электронным пучком в газовой смеси SF₆ и N₂ / А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев, В.А. Власов и др. // Известия ТПУ. – 2004. – Т. 307. – № 6. – С. 59–62.

109. Протасов Ю.С. Термодинамические и транспортные свойства плазмы элементов полимерного ряда (H, C, N, O, F, Si) / Ю.С. Протасов, Ю.Ю. Протасов, В.Д. Телех // Ш Междунар. симп. по теор. и прикл. плазмохимии. Сб. матер. Т.І. Иваново, 16 – 21 сентября 2002. – С. 145–148.

110. Андриатис А.В. Описание пакета программ SOVA, предназначенного для расчета равновесного состава и коэффициентов переноса низкотемпературной плазмы в высших приближениях метода Чепмена – Энскога / А.В. Андриатис,

С.А. Васильевский, И.А. Соколова // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2005. – № 3. – С. 1–39. – Режим доступа: http://chemphys.edu.ru/media/files/2005-06-14-001_.pdf

111. Merlo-Sosa L. Dodecane Decomposition in a Radio-Frequency (RF) Plasma Reactor / L. Merlo-Sosa, G. Soucy // International Journal of Chemical Reactor Engineering. – 2005. – Vol. 3. – Article A4. – pp. 1–23.

112. Полак Л.С. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Л.С. Полак, А.А. Овсянников, Д.И. Словецкий, Ф.Б.М. Вурзель. – М.: Наука, 1975. – 304 с.

113. Пушкарев А.И. Прикладная плазмохимия: учебное пособие / А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 237 с.

114. Щедрин А.И. Влияние воздуха на концентрацию молекулярного водорода при конверсии этанола посредством неравновесной плазмы газового разряда / А.И. Щедрин, Д.С. Левко, В.Я. Черняк и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Том 88. – Вып. 2. – С. 107–110.

115. Choi S. Thermal plasma decomposition of fluorinated greenhouse gases / S. Choi, D.-W. Park, T. Watanabe // Nuclear engineering and technology. -2012. - Vol. 44. $- N_{2} 1. - pp. 21-32$.

116. Колпаков М.Е. Синтез и ВЧЕ-плазменная модификация наноразмерных частиц кобальта / М.Е. Колпаков, А.Ф. Дресвянников, Е.В. Пронина и др. // Вестн. КТУ. – 2009. – № 2. – С. 242 – 246.

117. Коншина Е.А. Осаждение пленок *a*-C:Н в тлеющем разряде на постоянном токе с областью магнетронной плазмы, локализованной вблизи анода / Е.А. Коншина // ЖТФ. – 2002. – Том 72. – Вып. 6. – С. 35–40.

118. Mutsukura N. Deposition mechanism of hydrogenated hard-carbon films in a CH₄ rf discharge plasma / N. Mutsukura, S. Inoue, Y. Machi // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 72. – № 1. – pp. 43–53.

119. Шиляев А.М. Экспресс-метод контроля теплофизических характеристик строительных композиционных материалов с помощью высококонцентрированного потока плазмы / А.М. Шиляев, Г.Г. Волокитин, И.А. Лысак, П.В. Сорокин // Ползуновский вестник. – 2004. – № 1. – С. 230–238.

120. Арамян А.Р. Особенности генерации звуковых волн в газовом разряде / А.М. Шиляев, Г.Г. Волокитин, И.А. Лысак, П.В. Сорокин // ЖТФ. – 1997. – Том 67. – Вып. 8. – С. 53–56.

121. Ложечник А.В. Деструкция токсичных отходов в плазменном реакторе [Электронный ресурс] / А.В. Ложечник, А.Л. Моссэ, И.В. Хведчин и др. // 14-й Минский международный форум по тепло- и массообмену, Минск, 10-13 сентября 2012: Сб. тр. – Режим доступа: http://www.itmo.by/pdf/mif_2012_ru/Section%203/3-25.pdf.

122. Тихомиров И.А. Исследования экранированного ВЧ факельного разряда СВЧ и спектральными методами / И.А. Тихомиров, В.В. Тихомиров, В.Я. Федянин и др. // Известия ТПИ. – 1976. – Т. 276. – С. 70–73.

123. Janca J. Spectral diagnostics of a unipolar high-frequency discharge excited in nitrogen and argon at pressures from 1 to 12 atm / J. Janca // Czech. J. Phys. B. – 1967.
– № 17. – pp. 761–772.

124. Janca J. Utilization of rotational and vibrational temperatures for plasma diagnostics of high-pressure discharges / J. Janca // Czech. J. Phys. B. – 1980. – № 20. – pp. 341–350.

125. Janca J. Energy exchange in high-pressure discharge plasmas excited in diatomic gases / J. Janca // Czech. J. Phys. B. – 1968. – № 18. – pp. 919–927.

126. Исаев Д.В. Исследование процессов плазмообразования и взаимодействия плазменных потоков с преградами и между собой / Д.В. Исаев, А.Л. Кривченко, И.И. Реут // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Технические науки. – 2010. – № 7(28). – С. 73–78.

127. Christova M. Electron Density and Gas Temperature from Line Broadening in an Argon Surface-Wave-Sustained Discharge at Atmospheric Pressure / M. Christova, E. Castanos-Martinez, M.D. Calzada et al. // Applied Spectroscopy. – 2004. – Vol. 58. – № 9. – pp. 1032–1037.

128. Yubero C. Using the van der Waals broadening of the spectral atomic lines to measure the gas temperature of an argon microwave plasma at atmospheric pressure / C.

Yubero, M.S. Dimitrijevic, M.C. Garcia, M.D. Calzada // Spectrochimica Acta Part B. – 2007. – № 62. – pp. 169–176.

129. Moon S.Y. Characteristics of an atmospheric microwave-induced plasma generated in ambient air by an argon discharge excited in an open-ended dielectric discharge tube / S.Y. Moon, W. Choe, H.S. Uhm et al. // Physics of Plasmas. – 2002. – Vol. 9. – N_{2} 9. – pp. 4045–4051.

130. Внукова Н.Г. Сравнение спектральных характеристик плазмы аргонового и ксенонового дуговых разрядов атмосферного давления / Н.Г. Внукова, А.Л. Колоненко, В.А. Лопатин, Г.Н. Чурилов // Journal of SFU. Chemistry. – 2011. Том 4. – Вып. 2. – С. 148–152.

131. Todorovich-Markovich B. Optical diagnostics of fullerene synthesis in the RF thermal plasma process / B. Todorovich-Markovich, Z. Markovich, I. Mohai et al. // J. Serb. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 70(1). – pp. 79–85.

132. Демьяненко А.В. Эмиссионная спектроскопия углеродной плазмы при лазерной абляции графита. 1. Абляция излучением XeCl-лазера / А.В. Демьяненко, В.С. Летохов, А.А. Пурецкий, Е.А. Рябов // Квантовая электроника. – 1997. – Вып. 24. – № 11. – С. 1012–1016.

133. Sainz A. Spectroscopic characterization of a neon surface-wave sustained (2.45 GHz) discharge at atmospheric pressure / A. Sainz, M.C. Garcia // Spectrochimica Acta Part B. $-2008. - N_{\odot} 63. - pp. 948-956.$

134. Cruden B.A. Characterization of a radio frequency carbon nanotube growth plasma by ultraviolet absorption and optical emission spectroscopy / B.A. Cruden, M. Meyyapan // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97. – 084311. – 11 p.

135. Nisha M. Characterization of radio frequency plasma using Langmuir probe and optical emission spectroscopy / M. Nisha, K.J. Saji, R.S. Ajimsha et al. // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 99. – 033304. – 4 p.

136. Riccardi C. Modeling and Diagnostic of an SF₆ RF Plasma at Low Pressure / C. Riccardi, R. Barni, F. De Colle, M. Fontanesi // IEEE Transactions on Plasma Science. $-2000. - Vol. 28. - N_{2} 1. - pp. 278-287.$

137. Bora B. Diagnostic of Capacitively Coupled Low Pressure Radio Frequency Plasma: An Approach through Electrical Discharge Characteristic / B. Bora, H. Bhuyan, M. Favre et al. // International Journal of Applied Physics and Mathematics. – 2011. – Vol. 1. – N_{2} 2. – pp. 124–128.

138. Bae Y.S. Characteristics of a Microwave Plasma Torch with a Coaxial Field-Structure at Atmospheric Pressure / Y.S. Bae, W.C. Lee, K.B. Ko et al. // Journal of the Korean Physical Society. -2006. - Vol. 48. - No 1. - pp. 67–74.

139. Stranak V. Probe Diagnostics of Microwave Plasma at Frequency 2.45 GHz in CW and Pulse Regime / V. Stranak, P. Adamek, J. Blazek et al. // Contrib. Plasma Phys. – 2006. – Vol. 46. – № 5–6. – pp. 439–444.

140. Гайнуллин Р.Н. Измерение параметров низкотемпературной плазмы высокочастотного индукционного разряда магнитным зондом / Р.Н. Гайнуллин, А.Р. Герке, А.П. Кирпичников // Вестник Казанского технологического университета. – 2007. – № 3-4. – С. 130–134.

141. Schulz-von der Gathen V. Diagnostic studies of species concentrations in a capacitively coupled RF plasma containing $CH_4 - H_2 - Ar / V$. Schulz-von der Gathen, J. Ropcke, T. Gans et al. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2001. – N_2 10. – pp. 530–539.

142. Kudrle V. Plasma diagnostics using electron paramagnetic resonance / V. Kudrle, P. Vasina, A. Talsky et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – № 43. – pp. 1–13.

143. Фортов В.Е. Сильнонеидеальная классическая термическая плазма: экспериментальное изучение упорядоченных структур макрочастиц / В.Е. Фортов, А.П. Нефедов, О.Ф. Петров и др. // ЖЭТФ. – 1997. – Том 111. – Вып. 2. – С. 467–477.

144. ГОСТ 17.2.4.05-83 Охрана природы. Атмосфера. Гравиметрический метод определения взвешенных частиц пыли. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 4 с.

145. Бретшнайдер Б. Охрана воздушного бассейна от загрязнений: технология и контроль: Пер. с англ. / Б. Бретшнайдер, И. Курфюрст. Под ред. А.Ф. Туболкина. – Л.: Химия, 1989. – 288 с.

146. Анализатор MP101M. Описание средств измерений для Государственного реестра [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.all-pribors.ru/docs/16435-97.pdf.

147. Измерители массовой концентрации пыли «ПРИМА-01», «ПРИМА-03» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://granat-e.ru/prima.html.

148. Калечиц В.И. Современные направления в контроле аэрозольных микрозагрязнений / В.И. Калечиц // Чистые помещения и технологические среды. – 2002. – № 1. – С. 1621.

149. Борисевич К.О. Установка для получения углеродных наноматериалов CVD методом в условиях дуговой плазмы / К.О. Борисевич, С.А. Жданок, И.Ф. Буяков и др. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнологіі. – 2011. – Том 9. – № 1. – С. 157–165.

150. Еськов А.В. Автоматизированный экспериментальный комплекс исследования и контроля детонационного потока при напылении частиц / А.В. Еськов, В.И. Яковлев // Известия ТПУ. – 2007. – Т. 311. – № 2. – С. 130–134.

151. Летфуллин Р.Р. Твердые аэрозоли в сильных лазерных полях / Р.Р. Летфуллин // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. – 1996. – № 4. – С. 243–263.

152. Шайтан К.В. О восстановлении функций распределения для мелкодисперсных и ультрадисперсных сред по рассеянию лазерного излучения [Электронный ресурс] / К.В. Шайтан, А.Ф. Лобков, И.Б. Тимофеев и др. // Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – 2002. – Том 5. – С. 1265-1278. – Режим доступа: http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/115.pdf.

153. Власов В.А. Лазерная диагностика дисперсного углерода / В.А. Власов, В.Ф. Мышкин, Д.Л. Гамов и др. // Материалы VII Российской Конференции «Современные средства диагностики плазмы и их применение для контроля веществ и окружающей среды», Москва, 30 ноября-2 декабря 2010. – С. 80–82.

154. Власов В.А. Диагностика дисперсности плазмы горения пиротехнических составов [Электронный ресурс] / В.А. Власов, И.А. Тихомиров, В.Ф. Мышкин // Известия ТПУ. – 2002. – Т. 305. – Вып. 3: Проблемы и

перспективы технологий атомной промышленности : тематический выпуск. – С. 336–342. – Режим доступа: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/2002/v305/i3/60.pdf.

155. Тихомиров И.А. Лазерная диагностика динамики дисперсности гетерогенной плазмы [Электронный ресурс] / И.А. Тихомиров, В.Н. Цимбал, В.Ф Мышкин // Известия ТПУ. – 2002. – Т. 305. – Вып. 3: Проблемы и перспективы технологий атомной промышленности : тематический выпуск. – С. 342–351. – Режим доступа: http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin TPU/2002/v305/i3/61.pdf.

156. Stevenson N.R. Industrial scale production of stable isotopes employing the technique of plasma separation / N.R. Stevenson, T.S. Bigelow, F.J. Tarallo // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. -2003. - Vol. 257. - No 1. - pp. 153–155.

157. Довбня А.Н. Сравнительный анализ проектов плазменных сепараторов изотопов с колебаниями на циклотронных частотах / А.Н. Довбня, О.С. Друй, А.М. Егоров и др. // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. – № 4. – С. 51–57.

158. Волосов В.И. Установка для разделения изотопов методом ИЦР-нагрева / В.И. Волосов, И.А. Котельников, И.Н. Чуркин и др. // Атомная энергия. 2000. – Том 88. – Вып. 5. – С. 370–378.

159. Потанин Е.П. Влияние распределения ионов по продольным скоростям на эффективность и разделительные характеристики ионно-циклотронного метода разделения изотопов / Е.П. Потанин // ЖТФ. – 2005. – Том 75. – Вып. 6. – С. 25–31.

160. Кирочкин Ю.А. Теоретическое исследование возможности разделения изотопов при движении заряженных частиц в электромагнитном поле цилиндрического конденсатора и линейного тока, протекающего вдоль его оси / Ю.А. Кирочкин, А.Ю. Кирочкин // ЖТФ. – 2007. – Том 77. – Вып. 10. – С. 89–96.

161. Скибенко Е.И. Физико-технические аспекты создания устройств магнитоплазменного разделения вещества на элементы и их изотопы на основе пучково-плазменного разряда / Е.И. Скибенко // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 6. – С. 67–85.
162. Акшанов Б.С. Метод разделения изотопов в системе встречных, аксиально-симметричных магнитных полей / Б.С. Акшанов, В.Ф. Зеленский, Н.А. Хижняк // Вопросы атомной науки и техники. – 2000. – № 4. – С. 198–203.

163. Беликов А.Г. Некоторые возможности получения изотопов в системе с остроугольной геометрией магнитного поля / А.Г. Беликов, В.Г. Папкович // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. – № 4. – С. 58–63.

164. Mori S. Carbon and Oxygen Isotope Separation by Plasma Chemical Reactions in Carbon Monoxide Glow Discharge / S. Mori, H. Akatsuka, M. Suzuki // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2001. – Vol. 38. – № 10. – pp. 850–858.

165. Mori S. Numerical Analysis of Carbon Isotope Separation by Plasma Chemical Reactions in Carbon Monoxide Glow Discharge / S. Mori, H. Akatsuka, M. Suzuki // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2002. – Vol. 39. – N_{2} 6. – pp. 637–646.

166. Власов В.И. Сублимация частиц углерода в плазменном потоке, генерируемом в высокочастотном индукционном плазматроне / В.И. Власов, Г.Н. Залогин, А.Л. Кусов // ЖТФ. – 2007. – Том 77. – Вып. 1. – С. 30–37.

167. Драган Г.С. Сублимация пористых частиц углерода в высокотемпературной плазменной струе / Г.С. Драган, О.Н. Зуй, В.В. Калинчак, В.В. Курятников // Физика аэродисперсных систем. – 2004. – № 41. – С. 311–321.

168. Калинчак В.В. Влияние реакции взаимодействия углекислого газа с углеродом на характеристики высокотемпературного тепломассообмена пористой углеродной частицы / В.В. Калинчак, А.С. Черненко // Физика аэродисперсных систем. – 2012. – № 49. – С. 54–66.

169. Мазанченко Е.П. Газификация пористых частиц углерода в двуокиси углерода [Электронный ресурс] / Е.П. Мазанченко, В.М. Гремячкин // Физикохимическая кинетика в газовой динамике. – 2010. – № 9. – С. 1–7. – Режим доступа: http://chemphys.edu.ru/media/files/010-01-12-032.pdf.

170. Гремячкин В.М. Газификация пористой частицы углерода в парах воды [Электронный ресурс] / В.М. Гремячкин // Физико-химическая кинетика в газовой

динамике. – 2008. – № 7. – С. 1–7. – Режим доступа: http://chemphys.edu.ru/media/files/2008-09-01-017.pdf.

171. Гордеев А.Н. Экспериментальное исследование уноса массы углеродных материалов в потоке чистого диссоциированного азота [Электронный ресурс] / А.Н. Гордеев, Г.Н. Залогин, А.Ф. Колесников // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2010. – № 9. – С. 1–6. – Режим доступа: http://chemphys.edu.ru/media/files/2010-01-12-007.pdf.

172. Абрамов Г.В. Моделирование процесса формирования кластеров углерода в плазме термического распыления графита / Г.В. Абрамов, А.Н. Гаврилов, Е.С. Татаркин // Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика. – 2011. – № 2. – С. 5–8.

173. Резников Б.И. Равновесный состав и эффективный показатель адиабаты кластеризующейся углеродной плазмы / Б.И. Резников, Н.И. Алексеев, С.В. Бобашев и др. // ЖТФ. – 2011. – Том 81. – Вып. 81. – С. 48–52.

174. Опарин В.Б. Процессы переноса в тлеющем разряде химически активных газов / В.Б. Опарин // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. Науки. – 2004. – № 30. – С. 150–165.

175. Русанов В.Д. Физика химически активной плазмы с неравновесным колебательным возбуждением молекул / В.Д. Русанов, А.А. Фридман, Г.В. Шолин // УФН. – 1981. – Том 134. – Вып. 2. – С. 185–235.

176. Srivastava M.P. Carbon Dioxide Decomposition by Plasma Methods and Application of High Energy and High Density Plasmas in Material Processing and Nanostructures / M.P. Srivastava, A. Kobayashi // Transactions of JWRI. – 2010. – Vol. $39. - N_{\rm P} 1. - pp. 11-25$.

177. Huczko A. Thermal Decomposition of Carbon Dioxide in an Argon Plasma Jet / A. Huczko, A. Szymanski // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 1984. – Vol. $4. - N_{2} 1. - pp. 59-72.$

178. Savinov S.Y. Decomposition of Methane and Carbon Dioxide in a Radio-Frequency Discharge / S.Y. Savinov, H. Lee, H.K. Song, B.-K. Na // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – Vol. 38. – pp. 2540–2547. 179. Чеховский А.А. Взаимодействие углеродных нанотрубок с низкотемпературной плазмой кислорода и водорода / А.А. Чеховский, С.Я. Брычка, В.М. Франкфурт и др. // Современные проблемы физического материаловедения: Сб. научн. тр. – К.: ІПМ НАН Украіни, 2008. – Вип. 17. – С. 180-186.

180. Myshkin V.F. The Investigation of Carbon Oxidation in Gas–Discharge Plasma under External Magnetic Field / V.F. Myshkin, V.A. Vlasov, D.A. Izhoykin et al. // 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST – 2012): Proceedings: in 2 vol., Tomsk, September 18–21, 2012.– Tomsk: TPU Press, 2012 – Vol. 2 – pp. 389–393.

181. Myshkin V.F. Physical and Chemical Processes Research of Isotope Separation in Plasma under Magnetic Field / V.F. Myshkin, D.A. Izhoykin, I.A. Ushakov, V.F. Shvetsov // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 880. – pp. 128–133.

182. Myshkin V.F. Isotope effects of plasma chemical carbon oxidation in a magnetic field / V.F. Myshkin, V.A. Khan, D.A. Izhoykin, I.A. Ushakov // Natural Science. $-2013 - Vol. 5 - N_{2} 1 - pp. 57-61$.

183. Луценко Ю.Ю. Физика высокочастотных разрядов емкостного типа: учебное пособие / Ю.Ю. Луценко. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 122 с.

184. Мышкин В.Ф. Особенности плазменных процессов в магнитном поле /
В.Ф. Мышкин, Д.А. Ижойкин, И.А. Ушаков // Известия вузов. Физика. – 2014 – Т.
57 – № 3/3. – С. 217–221.

185. Myshkin V.F. The Investigation of Carbon Oxidation Process in Argon Plasma under Magnetic Field / V.F. Myshkin, V.A. Vlasov, D.A. Izhoykin et al. // Plasma Physics and Plasma Technology: Contributed Papers of VII International Conference: in 2 vol., Minsk, September 17–21, 2012.– Minsk: Kovcheg, 2012 – Vol. 2 – pp. 682–685.

186. Мышкин В.Ф. Изотопные эффекты в плазмохимических процессах / В.Ф. Мышкин, В.А. Власов, Д.А. Ижойкин, И.А. Ушаков // Материалы международной научной конференции «Плазменные технологии исследования,

модификации и получения материалов различной физической природы» и Международной школы молодых ученых и специалистов «Плазменные технологии в исследовании и получении новых материалов» Казань, 16–18 октября – 2012. – С. 138–140.

187. Мышкин В.Ф. Моделирование изотопных эффектов в плазменных процессах, протекающих в магнитном поле / В.Ф. Мышкин, Д.А. Ижойкин, И.А. Ушаков, В.А. Хан // Известия вузов. Физика.– 2012. – Т. 55. – № 11/2. – С. 348–352.

188. Husain D. Reactions of Atomic Carbon $C(2^{3}P_{j})$ by Kinetic Absorption Spectroscopy in the Vacuum Ultra-Violet / D. Husain, L.J. Kirsch // Trans. Faraday Soc. – 1971. – Vol. 67. – pp. 2025–2035.

189. Власов В.А. Моделирование физико–химических процессов при отборе проб газа из плазменного потока / В.А. Власов, Д.А. Ижойкин // Известия вузов. Физика.– 2014 – Т. 57 – № 3/3.– С. 82–86.

190. Kantorowitz A. A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical / A. Kantorowitz, J. Grey // Rev. Sci. Instr. – 1951. – Vol. 22. – Issue 5. – pp. 328–332.

191. Ладыженская О.А. Исследование уравнения Навье-Стокса в случае стационарного движения несжимаемой жидкости / О.А. Ладыженская // Успехи математических наук. – 1959. – Т. XIV. – Вып. 3. – С. 75 – 97.

192. Дейч М.Е. Техническая газодинамика. Изд. 2-е, переработ. / М.Е. Дейч. – М.–Л.: Госэнергоиздат, 1961. – 670 с.

193. Усов Л.Н., Применение плазмы для получения высокотемпературных покрытий / Л.Н. Усов, А.И. Борисенко. – М.: Наука, 1965. – 94 с.

194. Мышкин В.Ф. Отбор проб газа из плазменного потока / В.Ф. Мышкин, Д.А. Ижойкин, И.А. Ушаков // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы всероссийской с международным участием научной конференции: в 2 т., Томск, 21–23 Ноября 2013.– Томск: ТГУ, 2013 – Т.1 – С. 62–63.

195. Глумов Д.Н. Способ расчета динамической вязкости газов в широком диапазоне давлений [Электронный ресурс] / Д.Н. Глумов, А.В. Стрекалов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 1. – С. 194–209. – Режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/Glumov/Glumov_1.pdf.

196. Проблемы современной аналитической химии. Вып.2. Спектральные методы определения загрязнений в окружающей среде: сборник статей / Под ред. В.И.Тихомирова, Ю.И.Туркина. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. – 160 с.

197. Беспала Е.В. Анализ процессов при плазмохимическом разделении изотопов / Е.В. Беспала, И.А. Ушаков, Д.А. Ижойкин, М.И. Хромяк // Современные проблемы технической физики: Сборник тезисов и докладов всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи, Томск, 14–16 Ноября 2011.– Томск: ТПУ, 2011 – С. 57.

198. Мышкин В.Ф. Плазменные процессы в магнитном поле / В.Ф. Мышкин, И.А. Ушаков, Д.А. Ижойкин // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы всероссийской с международным участием научной конференции: в 2 т., Томск, 21–23 Ноября 2013.– Томск: ТГУ, 2013 – Т.1 – С. 64–65.

199. Ферми Э. Квантовая механика / Э. Ферми. Под. ред. В. Захарова. – М.: Изд-во «Мир», 1965. – 368 с.

200. Мышкин В.Ф. Оценка изотопных эффектов при плазмохимическом окислении углерода в магнитном поле / В.Ф. Мышкин, Д.А. Ижойкин, И.А. Ушаков // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т.56. – № 4/2.– С. 205–207.

201. Зилитинкевич С.И. Открытие факельного разряда / С.И. Зилитинкевич // Телеграфия и телефония без проводов. – 1928. – №6. – С. 652.

202. Тихомиров И.А. Факельный разряд как линия с распределенными параметрами / И.А. Тихомиров, В.В. Тихомиров, В.С. Левашов // Известия ТПИ. – 1976. – Т. 276. – С. 12–15.

203. Тихомиров И.А. Ионный ток на цилиндрический зонд конечной длины в плазме / И.А. Тихомиров, В.В. Тихомиров, В.Я. Федянин, В.И. Шишковский // Известия ТПИ. – 1976. – Т. 276. – С. 16–18.

204. Тихомиров И.А. Определение параметров воздушной высокочастотной плазмы микроволновыми методами / И.А. Тихомиров, В.В. Тихомиров, А.А. Соловьев и др. // Известия ТПИ. – 1976. – Т. 276. – С. 26–29.

205. Тихомиров И.А. Некоторые электрофизические характеристики высокочастотного факельного разряда / И.А. Тихомиров, В.Л. Теплоухов, В.А. Верняев и др. // Известия ТПИ. – 1976. – Т. 276. – С. 60–65.

206. Тихомиров И.А. Определение некоторых параметров высокочастотного факельного разряда / И.А. Тихомиров, В.В. Тихомиров, В.Я. Федянин // Известия ТПИ. – 1972. – Т. 225. – С. 187–188.

207. Kapicka V. The high pressure plasma source for the surface treatment technology based on the torch discharge stabilized by working gas flow / V. Kapicka, M. Klima, R. Vaculik et al. // Czech. J. Phys. – 1998. – Vol. 48. № 10. – pp. 1161–1166.

208. Brablec A. RF discharges at atmospheric pressure / A. Brablec, V. Kapicka, Z. Ondracek et al. // Czech. J. Phys. – 1999. – Vol. 49. № 3. – pp. 329–334.

209. Farsky V. Energetische Verhaltnisse im Plasma einpoliger Hochfrequenzentladungen / V. Farsky, J. Janca // Beiträge aus der Plasmaphysik. – 1968. – Vol. 2. – Issue 2. – pp. 129–142.

210. Мышкин В.Ф. Определение параметров нанодисперсного углерода при плазмохимическом разделении изотопов [Электронный ресурс] / В.Ф. Мышкин, В.А. Хан, Д.А. Ижойкин, Д.Л. Гамов // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2011. – №.70. – С. 274–296. – Режим доступа: http://ej.kubagro.ru/2011/06/54/.

211. Мышкин В.Ф. Фотоэлектронный счетчик пылинок для контроля отходящих газов / В.Ф. Мышкин, Д.А. Ижойкин, И.А. Ушаков // Современные вопросы науки – XXI век: Сборник научных трудов по материалам VII Международной научно–практической конференции, Тамбов, 29 Марта 2011. – Тамбов: ТОИПКРО, 2011. – С. 101–102.

212. Хан В.А. Исследование ультрадисперсных частиц в суспензиях [Электронный ресурс] / В.А. Хан, В.Ф. Мышкин, А.В. Панков и др. //Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2009. – № 52. – С. 1–11. – Режим доступа: http://ej.kubagro.ru/2009/08/10/.

213. Патент 122173 U1 Российская Федерация, МПК G01К11/00 Устройство для определения газовой температуры плазменного потока [Текст] / Ушаков И.А., Мышкин В.Ф., Ижойкин Д.А.; заявитель и патентообладатель Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – № 2012122417/28; заявл. 30.05.2012; опубл. 20.11.2012, Бюл. № 32 – 2 с.

214. Jecht U. Über den Anregungsmechanismus einer HF-Fackelentladung bei 2400 MHz / U. Jecht, O. Kessler // Z. Phys. – 1964. – Vol. 178. – № 2. – C. 133–145.

215. Lonz S. Spectroscopische Untersuchungeiner in Helium-gas bei Atmospharendruck brennerded Fackelladung / S. Lonz, W. Lochte-Holtgrewen, G. Traving // Z. Phys. – 1965. – Vol. 197. – N_{2} 1. – pp. 1–15.

216. Власов В.А. Исследование дисперсной фазы ВЧ плазмы, помещенной в магнитное поле / В.А. Власов, В.Ф. Мышкин, В.А. Хан, Д.А. Ижойкин // Фундаментальные и прикладные проблемы физики: Материалы VII Международной научно-технической конференции: в 2 т., Саранск, 28–30 Мая 2012.– Саранск: МордГПИ, 2012.– Т.2.–С.70–73.

217. Ижойкин Д.А. Исследование влияния магнитного поля на условия формирования дисперсной фазы в ВЧ плазме [Электронный ресурс] / Д.А. Ижойкин, И.А. Ушаков // Современные техника и технологии: Сборник трудов XVIII Международной научно–практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т., Томск, 9–13 Апреля 2012.– Томск: ТПУ, 2012 – Т.3 – С. 27–28.

218. Патент 2499373 С1 Российская Федерация, МПК Н05Н1/24 Устройство для возбуждения высокочастотного факельного разряда [Текст] / Ижойкин Д.А., Мышкин В.Ф., Власов В.А.; заявитель и патентообладатель Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – № 2012122809/07; заявл. 01.06.2012; опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32 – 7 с.

219. Меленевский В.Н. Исследование процессов разделения изотопов азота и кислорода при электросинтезе окиси азота и озона: дис. ... канд. физ.-мат. наук // Меленевский Василий Николаевич – Томск, 1965. – 170 с.

220. Словецкий Д.И. Механизм химических реакций в неравновесной плазме / Д.И. Словецкий. – М.: Наука, 1980. – 313 с

221. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: Учебное пособие для ВУЗов / А.Н. Матвеев. – М.: Высшая школа, 1981. – 400 с

222. Гюнтер X. Введение в курс спектроскопии ЯМР / X. Гюнтер. Пер. с англ. – М.: Изд-во «Мир», 1984. – 478 с.

223. Martin W.C. Atomic Energy Levels – The Rare-Earth Elements / W.C. Martin, R. Zalubas, L. - Hagan Nat. Stand. Ref. Data Series, Nat. Bur. Stand (U.S.), 1978. – 422 p.

224. Fairbairn A.R. The dissociation of carbon monoxide / A.R. Fairbairn // J. Proc. R. Soc. London A. – 1969. – V. 312. – p. 207–227.

225. Dean A.J. A shock tube study of reactions of C atoms with H_2 and O_2 using excimer photolysis of C_3O_2 and C atom atomic resonance absorption spectroscopy / A.J. Dean, D.F. Davidson, R.K. Hanson // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – p. 183–191.

226. Gousset G. Kinetic model of dc oxygen glow discharge / G. Gousset, M. Trousseau, H. Vialle, C.M. Ferreira // Plasma Chem. and Plasma Process. – 1989. – V.
9. – № 2. – p. 189–206.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Реакция	Константа реакции, <i>k</i> , см ³ /с (см ⁶ /с)	Диапазон, К
$Ar + Ar \rightarrow Ar^* + Ar$	$10^{(-78.67+14.89\lg T_g)}$	$7000 \le T_g \le 12000$
$Ar + Ar \rightarrow Ar^+ + e + Ar$	$10^{(-36.83+6.111gT_g)}$	$\begin{array}{c} 7000 \leq T_g \leq \\ 12000 \end{array}$
$\operatorname{Ar} + e \rightarrow \operatorname{Ar}^{+} + 2e$	$2 \cdot 10^{-10} \sqrt{T_e} \left(1 + 1.1 \cdot 10^{-5} T_e \right) \cdot \exp \left(\frac{-1.8 \cdot 10^5}{T_e} \right)$	
$\operatorname{Ar} + e \to \operatorname{Ar}^{**} + e$	$3.3 \cdot 10^{-11} \sqrt{T_e} \left(1 + 1.5 \cdot 10^{-5} T_e \right) \cdot \exp\left(\frac{-1.4 \cdot 10^5}{T_e}\right)$	
$\operatorname{Ar}^{**} + e \rightarrow \operatorname{Ar}^{+} + 2e$	$3.0 \cdot 10^{-10} \sqrt{T_e} \left(1 + 4.5 \cdot 10^{-5} T_e \right) \cdot \exp\left(\frac{-4.5 \cdot 10^4}{T_e}\right)$	
$Ar^{**} + Ar^{**} \rightarrow Ar^{+} + Ar + e$	$3.06 \cdot 10^{-10}$	
$Ar^{**} + Ar^{**} \rightarrow Ar_2^+ + e$	$3.06 \cdot 10^{-10}$	
$Ar^{+} + Ar + Ar \rightarrow Ar_{2}^{+} + Ar$	$2.3 \cdot 10^{-31} \left(T_g / 300 \right)^{-0.75}$	
$\operatorname{Ar}^{+} + e \longrightarrow \operatorname{Ar} + hv$	$6.3 \cdot 10^{-10} \sqrt{300/T_e}$	
$\operatorname{Ar}^+ + e + e \rightarrow \operatorname{Ar} + e$	$10^{\left(\sum_{i=0}^{3}\sum_{j=0}^{2}A_{ij}\left(\lg\left(\frac{N_{e}}{10^{12}}\right)\right)^{i}\left(\frac{1000}{T_{e}}\right)^{j/2}\right)}$	$\begin{array}{c} 300 \leq T_e \leq \\ 16000 \end{array}$
$\operatorname{Ar_2}^+ + e \to \operatorname{Ar} + \operatorname{Ar}$	$7.5 \cdot 10^{-7} \left(300 / T_e \right)^{0.67}$	$300 \le T_e \le 670;$ $T_g \le 670$
	$4.38 \cdot 10^{-7} \left(670 / T_g \right)^{1.5}$	$T_g \ge 670;$ $T_g \ge T_e$
	$4.38 \cdot 10^{-7} \left(670 / T_g \right)^{1.5} \left(T_g / T_e \right)^{0.6}$	$T_g \ge 670; \\ T_g \le T_e$
$\mathbf{C} + \mathbf{C} \to \mathbf{C}^+ + \mathbf{C} + \mathbf{e}$	$210.1 \cdot P \cdot \sqrt{T_g} \frac{1}{N_c} \cdot \exp\left(\frac{1.3 \cdot 10^5}{T_g}\right) (1 + 1.3 \cdot 10^5 / T_g)$	
$C + e \rightarrow C^+ + 2e$	$4.1 \cdot 10^{-11} \cdot \sqrt{T_e} \left(1 + 1.5 \cdot 10^{-5} T_e \right) \exp\left(\frac{-1.3 \cdot 10^5}{T_e}\right)$	
$C^+ + e \rightarrow C + hv$	$1 \cdot 10^{-12} \cdot (300 / T_e)^{0.7}$	

Таблица А.1 – Химические реакции в системе Аг–С

В таблице А.1 *T*_g, *T*_e, – газовая и электронная температуры, *N*_e – концентрация электронов, *N*_c – концентрация углерода, *A*_{ij} – множители матрицы, приведенные в

таблице А.2. Символами Ar* и Ar** обозначены возбужденное и метастабильное состояния Ar.

j i	0	1	2
0	-13,319	3,9654	-0,054716
1	-0,30894	1,4089	-0,24503
2	-0,10322	0,73602	-0,5801
3	0,028512	-0,1206	0,085961

Таблица А.2 – Множители матрицы для константы скорости реакции

Таблица А.3 – Основные химические процессы в системе Ar-C-CO₂

N⁰	Реакция	Константа скорости <i>k</i> , [см ³ /с], [см ⁶ /с]
(A.1)	$CO_2 \rightarrow CO + O (Ar)$	$4,17\cdot10^{-11}\exp(-364/RT)$
(A.2)	$CO_2 \rightarrow CO + O$	$6,06 \cdot 10^{-10} \exp(-25252/T)$
(A.3)	$CO \rightarrow C + O(Ar)$	$1,46 \cdot 10^6 \cdot T^{3,57} \cdot \exp(-128700/T)$
(A.5)	$O + O \rightarrow O_2 (Ar)$	$5,24 \cdot 10^{-35} \exp(900/T)$
(A.6)	$O + O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 (Ar)$	$1,3 \cdot 10^{-32} \cdot (300/T) \cdot \exp(-170/T)$
(A.7)	$O + O + O \rightarrow O_2 + O (Ar)$	$6,2\cdot 10^{-32}\exp(-750/T)$
(A.8)	$O_2 + Ar \rightarrow O + O + Ar$	$3,0.10^{-6} \cdot 1/T \cdot \exp(-59380/T)$
(A.9)	$CO_2 + O \rightarrow CO + O_2 (Ar)$	$2,8 \cdot 10^{-11} \exp(-26500/T)$
(A.10)	$CO_2 + C \rightarrow CO + CO$	$1,0.10^{-15};$
(A.11)	$\mathrm{CO} + \mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{CO}_2 + \mathrm{O} \ (\mathrm{Ar})$	$4,2.10^{-12}\exp(-24000/T)$
(A.12)	$CO + O \rightarrow CO_2 + hv$ (Ar)	$4,15\cdot10^{-18}\exp(-1600/T)$
(A.13)	$\rm CO + O \rightarrow \rm CO_2 (Ar)$	$6,5 \cdot 10^{-33} \exp(-2183/T)$

N⁰	Реакция	Константа скорости k, [см ³ /с], [см ⁶ /с]
(A.14)	$C + O_2 \rightarrow CO + O \cdot (Ar)$	3,3.10-11
(A.15)	$C + O \rightarrow CO (Ar)$	9,1.10 ⁻²² $T^{3,08} \cdot \exp(2114/T)$
(A.16)	$CO + e \rightarrow C + O^{-}$	$0,08 \cdot 10^{-13}(T/300)$
(A.27)	$CO + e \rightarrow C + O + e$	10 ⁻¹²
(A.18)	$CO + e \rightarrow CO^+ + 2e$	$0,7.1,4T_{e}^{1/2}\cdot10^{-11}(1+1,310^{-5}T_{e})\exp(-1,510^{5}/T_{e})$
(A.19)	$CO + e \rightarrow C^+ + O^+ + 2e$	$0,2.1,4T_{e}^{1/2}\cdot10^{-11}(1+1,3.10^{-5}T_{e})\exp(-1,5.10^{5}/T_{e})$
(A.20)	$O^- + CO \leftrightarrow e + CO_2$	$5,5 \cdot 10^{-10}$
(A.21)	$CO^+ + e \leftrightarrow C + O$	$6,8\cdot 10^{-7}\cdot (T_e/300)^{-0,4}$
(A.22)	$C + C \rightarrow C_2$	2,16.10-11
(A.23)	$C_2 + C_2 \rightarrow C + C_3 (Ar)$	5,31.10-10
(A.24)	$C^+ + e \leftrightarrow C + hv$	$10^{-12} \cdot (300/T_e)^{0.7}$
(A.25)	$O^+ + e \rightarrow O + hv$	$3,5\cdot 10^{-12}\cdot (300/T_e)^{0,7}$

Продолжение таблицы А.3