

УДК 537.523.9, 539.1.04

А. П. Чернухо¹⁾, А. Н. Мигун¹⁾, С. А. Жданок¹⁾, Ж. К. Ростэйн²⁾, Ж. Перри²⁾**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРФТОРМЕТАНА
В МИКРОВОЛНОВОМ РАЗРЯДЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ**

Разработан детальный кинетический механизм, позволяющий моделировать конверсию перфторуглеродородов в элементной системе C–F–N–O. Представлена двухмерная стационарная модель реактора для разложения перфторметана в условиях, характерных для микроволнового разряда атмосферного давления. Получено хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными.

Введение. В последнее время в связи с ужесточением экологических норм, задачи контроля и уменьшения вредных выбросов производств, содержащих в своем составе парниковые газы, приобретают все большую значимость. В начале девяностых годов было установлено, что наиболее опасными с точки зрения проблемы глобального потепления являются перфторсоединения (ПФС), например: CF_4 , C_2F_6 , SF_6 , NF_3 . В отличие от таких типичных парниковых газов как CO_2 и CH_4 , ПФС обладают более высокой стабильностью и имеют среднее время жизни более тысячи лет (CF_4 – 50 000 лет, CO_2 – 120 лет). Кроме того, ПФС имеют существенно большие сечения поглощения в инфракрасной области, вследствие чего их потенциальный вклад в глобальное потепление на 3–4 порядка больше, чем, например, у CO_2 .

Полупроводниковая промышленность является одним из основных источников ПФС. Вследствие роста мощностей таких производств использование ПФС с каждым годом увеличивается, что обуславливает постоянный поиск эффективных методов их утилизации. В настоящее время существует несколько способов их утилизации, основанных, главным образом, на применении кислородсодержащей плазмы для преобразования ПФС в более легкие кислотоподобные соединения с их последующим улавливанием в газоочистителе. В работе [1] подробно изложены вопросы применения разных типов плазмы для утилизации ПФС в различных промышленных условиях с оценкой их удельного энергопотребления. В отмеченной работе также показано, что неравновесная плазма (коронный или барьерный разряд) наиболее эффективна для очистки выбросов, содержащих не более 0.1 объемного процента ПФС. В случае, когда концентрация ПФС превышает указанную (что типично для полупроводникового производства) или необходимо достичь высокой производительности системы очистки, наиболее привлекательным выглядит использование плазмы микроволнового разряда.

Детальное моделирование микроволнового разряда представляет собой сложную задачу, включающую широкое многообразие процессов, таких как распространение и поглощение электромагнитных волн в газе, ионизация, возникновение и поддержание плазмы. Эти вопросы подробно рассмотрены в работе [2] и не являются предметом настоящего исследования. В данной же работе основное внимание фокусируется на моделировании кинетических особенностей конверсии перфторметана (CF_4) в условиях, характерных для микроволнового разряда [1].

Кинетическая модель. Разработанная кинетическая модель включает 172 элементарные химические реакции и учитывает образование и гибель следующих 51 химических компонент: F, F_2 , N, N_2 , O, O_2 , O_3 , NO, NO_2 , NO_3 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , NF, NF_2 , NF_3 , N_2F_2 , N_2F_4 , FO, FOO, F_2O , F_2O_2 , NOF, NO_2F , C, C_2 , C_3 , CO, CO_2 , C_2O , C_3O_2 , CF, CF_2 , CF_3 , CF_4 , C_2F_4 , C_2F_5 , C_2F_6 , CN, CNN, CCN, C_2N_2 , CNO, FCO, COF_2 , CF_3O , CF_3OO , CF_3OF , CF_2CO , FCCO. Наш опыт моделирования аналогичных систем (конверсия SF_6 в плазме микроволнового разряда) показал, что влияние заряженных компонент на кинетику процесса пренебрежимо мало и процесс разложения носит термический характер [3]. Вследствие этого представленная в данной работе кинетическая модель содержит только нейтральные химические компоненты.

Для описания температурных зависимостей термодинамических свойств рассматриваемых компонент в основном использованы результаты [4]. Недостающие данные были взяты из [5] и [6]. Для обеспечения термодинамической согласованности системы данные по энтальпии образования компонент при нормальных условиях брались из одного и того же источника [6].

При составлении кинетического механизма придерживались следующих основных принципов:

¹⁾Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси. 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15; э-почта: chern@itmo.by; ²⁾Air Liquide Recherche et Development, France. Поступила 30.09.2004.

Т а б л и ц а 1. Общая информация о протестированных механизмах

| Механизм | Число компонент | Число реакций | Число проблемных реакций | T_{\min} , К | T_{\max} , К |
|-------------------|-----------------|---------------|--------------------------|----------------|----------------|
| Konnov-05 [7] | 127 | 1207 | 65 | — | — |
| GRI-30 [8] | 53 | 325 | 10 | 1000 | 3000 |
| Miller—Bowman [9] | 51 | 240 | 10 | 1500 | 6000 |
| Frenklach [10] | 99 | 533 | 51 | 2500 | 3500 |
| Leeds [11] | 37 | 175 | 12 | 2500 | 3000 |

1) все элементарные химические реакции обратимы;
 2) в качестве прямого направления реакции выбиралось преимущественно экзотермическое;
 3) константа скорости прямой реакции задавалась в виде модифицированной аррениусовской зависимости, константа скорости обратной реакции рассчитывалась в соответствии с принципом детального равновесия;

4) для реакций с участием третьего тела (частица М) при наличии данных использовались пределы как низкого, так и высокого давления; шивка пределов осуществлялась методом Линдемана.

В процессе формирования механизма было обнаружено, что расчет по детальному равновесию обратной константы скорости ряда реакций в некотором диапазоне температур может давать завышенные значения, противоречащие кинетической теории столкновений (из кинетической теории известно, что константа скорости элементарной бимолекулярной реакции взаимодействия нейтральных компонент как правило не должна превышать $\approx 10^{-9}$ см³/с, а трехмолекулярной — $\approx 10^{-26}$ см⁶/с). Как правило, отмеченное превышение характерно для реакций с высоким активационным барьером и связано с тем, что экспериментально константа скорости определяется в ограниченном интервале температур. Например, константы скоростей реакций диссоциации обычно измеряются при достаточно высоких температурах. При этом даже небольшая ошибка в энергии активации может привести к существенному (на много порядков величины) завышению или занижению константы скорости диссоциации в области низких температур. Константа скорости рекомбинации, рассчитанная в соответствии с принципом детального равновесия, в этой области температур будет завышена или занижена на такую же величину. В случае завышения она может превысить значение, соответствующее газокинетической частоте столкновений, и потеряет всякий физический смысл. Это не влияет на расчет скорости диссоциации, так как при низких температурах скорости термическая диссоциация практически равна нулю, но в определенных условиях может привести к огромной ошибке в расчете скорости рекомбинации.

В связи с этим, нами была проведена проверка констант скоростей широко используемых кинетических механизмов окисления углеводородов. Выявлено, что практически все рассмотренные механизмы имеют некорректно заданные константы скорости, противоречащие кинетической теории столкновений. В табл. 1 представлены результаты проверки. В двух последних колонках приведены температуры, в диапазоне которых все использованные в кинетической схеме константы скорости не противоречат кинетической теории. Видно, что почти все протестированные механизмы имеют довольно узкий температурный интервал, в котором можно говорить о корректности задания всех скоростей реакций, а в механизме А. Коннова его нет вообще.

Следует отметить, что данный факт не свидетельствует о некорректности механизмов в целом, о чем также говорит их успешное применение для моделирования различных физико-химических систем. Указанные некорректности задания констант скоростей могут приводить к существенным ошибкам в расчете кинетики только при определенных условиях, когда возможно попадание продуктов некорректно заданной реакции в область с температурой, при которой проявляется указанный эффект. Такие условия могут создаваться при быстром охлаждении горячей газовой смеси, при наличии больших температурных неоднородностей, когда появляется возможность диффузионного переноса компонент из горячей зоны в холодную, при расширении газа в сверхзвуковых соплах и других случаях.

Именно для избежания описанных выше некорректностей при формировании механизма в качестве прямого направления реакции выбирался преимущественно экзотермический канал. Кроме того, в ряде случаев при задании аррениусовского выражения для константы скорости использовалась информация как о прямом, так и об обратном канале. Таким образом, сформированный в данной работе кинетический механизм свободен от описанных некорректностей в задании констант скоростей.

В табл. 2 вместе с соответствующими константами скорости, ссылкой на литературные источники и комментариями приведен полный список реакций, включенных в кинетический механизм. Константа скорости рассчитывается по модифицированному выражению Аррениуса

Т а б л и ц а 2. Кинетический механизм

| № п/п | Реакция [эффективность третьей частицы] | Предел | М | A (m) | β | E_a | Лит. источник | Комментарий |
|-------|---|----------|----------------|------------------------|---------------|---------------|---------------|-------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 | 9 |
| 1 | $CF_3 + F(+M) \rightleftharpoons CF_4(+M)$ | ВД НД | Ar | 2.7 (14) 3.0 (-22) | -7.9 -3.04 | 4504 -1545 | [12] [6] | b |
| 2 | $CF_2 + F(+M) \rightleftharpoons CF_3(+M)$ | ВД НД | Ar | 2.0 (-11) 4.0 (-33) | 0 0 | 0 -2465 | [6] [6] | b |
| 3 | $CF_3 + O \rightleftharpoons COF_2 + F$ | | | 3.3 (-11) | 0 | 0 | [6, 12] | |
| 4 | $COF_2 + F(+M) \rightleftharpoons CF_3O(+M)$ [CO/1.5/CO ₂ /2/Ar/0.7/] | ВД НД | N ₂ | 4.2 (-12) 3.8 (-25) | 0 -3.06 | 4076 -440 | [6] [12] | i |
| 5 | $CF_3O + F \rightleftharpoons CF_2O + F_2$ | | | 1.0 (-10) | 0 | 0 | [13] | |
| 6 | $CF_3 + O_2(+M) \rightleftharpoons CF_3OO(+M)$ | ВД НД | | 1.0 (-11) 1.2 (-31) | 0 0 | 0 -1499 | [6] [6] | b |
| 7 | $CF_3 + O_2 \rightleftharpoons CF_3O + O$ | | | 8.8 (-12) | 0 | 8852 | [6] | b |
| 8 | $CF_3 + NO_2 \rightleftharpoons CF_3O + NO$ | | | 5.0 (-12) | 0 | 0 | [6] | |
| 9 | $CF_3 + NO_2 \rightleftharpoons COF_2 + NOF$ | | | 1.1 (-11) | 0 | 0 | [6] | |
| 10 | $CF_3 + N_2O \rightleftharpoons CF_3O + N_2$ | | | 2.3 (-11) | 0 | 12077 | [6] | |
| 11 | $CF_3 + O_3 \rightleftharpoons CF_3O + O_2$ | | | 1.0 (-12) | 0 | 0 | [6] | |
| 12 | $CF_3 + F_2 \rightleftharpoons CF_4 + F$ | | | 4.4 (-12) | 0 | 1263 | [6] | |
| 13 | $CF_3 + CF_2(+M) \rightleftharpoons C_2F_5(+M)$ | ВД НД | | 1.6 (-11) 2.3 (-26) | 0 0 | 808 0 | [6] [6] | |
| 14 | $2CF_3(+M) \rightleftharpoons C_2F_6(+M)$ | ВД НД | | 2.7 (12) 1.6 (-28) | -7.26 0 | 3548 1124 | [12] [6] | e |
| 15 | $CF_3 + CF_3OF \rightleftharpoons CF_4 + CF_3O$ | | | 3.3 (-16) | 0 | 0 | [6] | |
| 16 | $CF + F(+M) \rightleftharpoons CF_2(+M)$ | ВД НД | | 1.0 (-11) 3.0 (-31) | 0 0 | 0 0 | [6] [6] | |
| 17 | $CF_2 + O \rightleftharpoons FCO + F$ | | | 1.2 (-10) | 0 | 503 | [12] | |
| 18 | $CF_2 + O_2 \rightleftharpoons COF_2 + O$ | | | 2.2 (-11) | 0 | 13192 | [6] | |
| 19 | $CF_2 + NO_2 \rightleftharpoons COF_2 + NO$ | | | 7.5 (-15) | 0 | 0 | [6] | |
| 20 | $CF_2 + F_2 \rightleftharpoons CF_3 + F$ | | | 1.0 (-15) | 0 | 0 | [6] | |
| 21 | $2CF_2(+M) \rightleftharpoons C_2F_4(+M)$ [CO/1.5/CO ₂ /2/Ar/0.7/] | ВД НД | N ₂ | 1.1 (-10) 3.6 (-40) | 0 2.57 | 2547 0 | [6] [6] | i, f |
| 22 | $CF + O \rightleftharpoons CO + F$ | | | 6.6 (-11) | 0 | 503 | [12] | |
| 23 | $CF + O_2 \rightleftharpoons FCO + O$ | | | 3.3 (-11) | 0 | 906 | [12] | |
| 24 | $CF + N \rightleftharpoons CN + F$ | | | 3.4 (-12) | 0 | 0 | [6] | |
| 25 | $CF_3O + O_2 \rightleftharpoons COF_2 + FOO$ | | | 1.0 (-10) | 0 | 5600 | [6] | |
| 26 | $CF_3O + CO \rightleftharpoons CF_3 + CO_2$ | | | 4.0 (-16) | 0 | 0 | [6] | |
| 27 | $CF_3O + CO \rightleftharpoons COF_2 + FCO$ | | | 2.0 (-15) | 0 | 0 | [6] | |
| 28 | $CF_3O + NO \rightleftharpoons COF_2 + NOF$ | | | 3.7 (-11) | 0 | -110 | [6] | |
| 29 | $CF_3O + NO_2 \rightleftharpoons COF_2 + NO_2F$ | | | 3.2 (-12) | 0 | 0 | [6] | |
| 30 | $CF_3O + F \rightleftharpoons CF_3OF$ | | | 5.8 (-11) | 0 | 0 | [6] | |
| 31 | $CF_3O + O_3 \rightleftharpoons CF_3OO + O_2$ | | | 2.0 (-12) | 0 | 1300 | [6] | |
| 32 | $C + O + M \rightleftharpoons CO + M$ | | | 2.0 (-34) | 0 | 0 | [6] | |
| 33 | $C + O_2 \rightleftharpoons O + CO$ | | | 9.6 (-11) | 0 | 290 | [12] | |
| 34 | $C + C_2N_2 \rightleftharpoons CN + CCN$ | | | 3.0 (-11) | 0 | 0 | [6] | |
| 35 | $C_2 + N \rightleftharpoons C + CN$ | | | 5.0 (-10) | 0 | 0 | [6] | i |
| 36 | $C + CO + M \rightleftharpoons C_2O + M$ | | | 6.3 (-32) | 0 | 0 | [6] | |
| 37 | $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ | | | 1.0 (-16) | 0 | 0 | [6] | |
| 38 | $C + N + M \rightleftharpoons CN + M$ | | | 9.4 (-33) | 0 | 0 | [6] | |
| 39 | $C + NO \rightleftharpoons CN + O$ | | | 3.3 (-11) | 0 | 0 | [6] | |
| 40 | $C + NO \rightleftharpoons CO + N$ | | | 4.7 (-11) | 0 | 0 | [6, 7] | |
| 41 | $C + N_2 + M \rightleftharpoons CNN + M$ | | | 3.1 (-33) | 0 | 0 | [6, 7] | |
| 42 | $C + N_2O \rightleftharpoons CN + NO$ | | | 8.0 (-12) | 0 | 0 | [6, 7] | |
| 43 | $C + F_2 \rightleftharpoons CF + F$ | | | 2.8 (-12) | 0 | 754 | [6] | |
| 44 | $2C(+M) \rightleftharpoons C_2(+M)$ | ВД НД | | 2.2 (-11) 2.2 (-33) | 0 0 | 0 -2000 | [6] [6, 7] | d |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----|---|----------|----------------|------------|-------|--------|---------|---|
| 45 | $C_2 + O \rightleftharpoons CO + C$ | | | 6.0 (-10) | 0 | 0 | [6, 7] | |
| 46 | $C_2 + O_2 \rightleftharpoons 2CO$ | | | 1.5 (-11) | 0 | 493 | [7] | |
| 47 | $2C_2 \rightleftharpoons C_3 + C$ | | | 5.3 (-10) | 0 | 0 | [6] | |
| 48 | $C_2 + N_2 \rightleftharpoons 2CN$ | | | 2.5 (-11) | 0 | 21 000 | [7] | |
| 49 | $CN + O \rightleftharpoons CO + N$ | | | 3.2 (-12) | 0.46 | 364 | [6, 7] | |
| 50 | $CN + O_2 \rightleftharpoons NCO + O$ | | | 1.2 (-11) | 0 | -201 | [7] | |
| 51 | $2CN(+M) \rightleftharpoons C_2N_2(+M)$ | ВД НД | | 9.4 (-12) | 0 | 0 | [6] | |
| | | | N ₂ | 9.4 (-23) | -2.61 | 0 | [6] | |
| 52 | $CN + NCO \rightleftharpoons CNN + CO$ | | | 3.0 (-11) | 0 | 0 | [6, 7] | |
| 53 | $CN + CO_2 \rightleftharpoons NCO + CO$ | | | 1.6 (-11) | 0 | 1956 | [6] | g |
| 54 | $CN + N \rightleftharpoons N_2 + C$ | | | 1.0 (-10) | 0 | 0 | [6] | |
| 55 | $CN + N + M \rightleftharpoons CNN + M$ | | N ₂ | 2.8 (-32) | 0 | 0 | [6] | |
| 56 | $NCO + N \rightleftharpoons CN + NO$ | | | 4.5 (-6) | -0.99 | 8655 | [7] | |
| 57 | $CN + NO \rightleftharpoons N_2 + CO$ | | | 1.4 (-11) | 0 | 1496 | [6] | |
| 58 | $CN + NO_2 \rightleftharpoons NCO + NO$ | | | 8.8 (-9) | -0.75 | 173 | [7] | |
| 59 | $CN + NO_2 \rightleftharpoons CO_2 + N_2$ | | | 6.1 (-10) | -0.75 | 173 | [7] | |
| 60 | $CN + NO_2 \rightleftharpoons CO + N_2O$ | | | 8.2 (-10) | -0.75 | 173 | [7] | |
| 61 | $CN + N_2O \rightleftharpoons NCO + N_2$ | | | 1.0 (-11) | 0 | 7730 | [7] | |
| 62 | $CN + N_2O \rightleftharpoons CNN + NO$ | | | 6.4 (-21) | 2.6 | 1860 | [6] | |
| 63 | $CNN + O \rightleftharpoons CO + N_2$ | | | 1.7 (-11) | 0 | 0 | [7] | |
| 64 | $CNN + O \rightleftharpoons CN + NO$ | | | 1.7 (-10) | 0 | 10064 | [7] | |
| 65 | $CNN + O_2 \rightleftharpoons NO + NCO$ | | | 1.7 (-11) | 0 | 2516 | [7] | |
| 66 | $CCN + O \rightleftharpoons CO + CN$ | | | 6.00 (-12) | 0 | 0 | [6] | |
| 67 | $CCN + N \rightleftharpoons 2CN$ | | | 1.0 (-10) | 0 | 0 | [6] | |
| 68 | $C_2N_2 + O \rightleftharpoons CN + NCO$ | | | 7.6 (-12) | 0 | 4470 | [7] | |
| 69 | $NCO + M \rightleftharpoons N + CO + M$ | | | 3.7 (-10) | 0 | 27200 | [7] | |
| 70 | $NCO + O \rightleftharpoons CO + NO$ | | | 7.5 (-11) | 0 | 0 | [7] | |
| 71 | $NCO + O \rightleftharpoons N + CO_2$ | | | 1.3 (-11) | 0 | 1258 | [7] | |
| 72 | $NCO + O_2 \rightleftharpoons NO + CO_2$ | | | 2.3 (-12) | 0 | 10064 | [7] | |
| 73 | $2NCO \rightleftharpoons 2CO + N_2$ | | | 4.3 (-11) | 0 | 549 | [6] | b |
| 74 | $NCO + N \rightleftharpoons N_2 + CO$ | | | 3.3 (-11) | 0 | 0 | [6, 7] | |
| 75 | $NCO + NO \rightleftharpoons CO + N_2 + O$ | | | 7.6 (-12) | 0 | 0 | [6] | |
| 76 | $NCO + NO \rightleftharpoons CO + N_2O$ | | | 7.6 (-6) | -2.0 | 470 | [7] | |
| 77 | $NCO + NO \rightleftharpoons N_2 + CO_2$ | | | 9.6 (-6) | -2.0 | 470 | [7] | |
| 78 | $NCO + NO_2 \rightleftharpoons 2NO + CO$ | | | 4.7 (-11) | -0.65 | -164 | [7] | |
| 79 | $NCO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O + CO_2$ | | | 5.9 (-10) | -0.65 | -164 | [7] | |
| 80 | $NCO + N_2O \rightleftharpoons N_2 + NO + CO$ | | | 5.0 (-12) | 0 | 0 | [7] | |
| 81 | $NCO + F \rightleftharpoons NF + CO$ | | | 9.2 (-12) | 0 | 0 | [6] | |
| 82 | $FCO + O \rightleftharpoons CO_2 + F$ | | | 5.0 (-11) | 0 | 0 | [12] | |
| 83 | $FCO + F(+M) \rightleftharpoons COF_2(+M)$ | ВД НД | | 1.7 (-12) | 0 | 0 | [12] | |
| | | | | 2.7 (-22) | -3.00 | 0 | [6] | d |
| 84 | $FCO + F_2 \rightleftharpoons COF_2 + F$ | | | 1.1 (-11) | 0 | 1630 | [6] | b |
| 85 | $2FCO \rightleftharpoons COF_2 + CO$ | | | 3.7 (-11) | 0 | 160 | [6, 12] | |
| 86 | $FCO + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + F + O$ | | | 3.3 (-11) | 0 | 12077 | [12] | |
| 87 | $C_2O + CO + M \rightleftharpoons C_3O_2 + M$ | | Ar | 2.0 (-23) | -3.5 | 0 | [6] | i |
| 88 | $C_3O_2 + O \rightleftharpoons C_2O + CO_2$ | | | 4.1 (-14) | 0 | 0 | [6] | |
| 89 | $CO + O(+M) \rightleftharpoons CO_2(+M)$ | ВД | | 2.7 (-14) | 0 | 1459 | [6] | |
| | $[CO/1.9/CO_2/3.8/Ar/0.9/]$ | НД | N ₂ | 1.7 (-33) | 0 | 1510 | [7] | |
| 90 | $CO + F(+M) \rightleftharpoons FCO(+M)$ | ВД | | 5.5 (-13) | 0 | 0 | [6] | |
| | $[CO/1.5/CO_2/2/Ar/0.7/]$ | НД | N ₂ | 8.5 (-29) | -1.4 | -245 | [12] | |
| 91 | $CO + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + O$ | | | 4.2 (-12) | 0 | 24054 | [7, 12] | |
| 92 | $CO + N_2O \rightleftharpoons CO_2 + N_2$ | | | 4.2 (-10) | 0 | 23148 | [7] | |
| 93 | $CO + NO_2 \rightleftharpoons CO_2 + NO$ | | | 1.5 (-10) | 0 | 17009 | [7] | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----|---|----------|--------------|------------------------|-----------|----------------|------------|--------|
| 94 | $\text{CO} + \text{FO} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{F}$ | | | 1.3 (-13) | 0 | 0 | [6] | |
| 95 | $\text{CO} + \text{F}_2 \Leftrightarrow \text{FCO} + \text{F}$ | | | 4.0 (-10) | 0 | 9500 | [6] | d |
| 96 | $\text{CO} + \text{F}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{FCO} + \text{FO}$ | | | 4.6 (-11) | 0 | 12 530 | [6] | |
| 97 | $\text{CO}_2 + \text{N} \Leftrightarrow \text{CO} + \text{NO}$ | | | 3.2 (-13) | 0 | 1710 | [6, 7] | |
| 98 | $\text{C}_2\text{O} + \text{O} \Leftrightarrow 2\text{CO}$ | | | 8.6 (-11) | 0 | 0 | [6, 7] | |
| 99 | $\text{C}_2\text{O} + \text{O}_2 \Leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}$ | | | 3.3 (-11) | 0 | 0 | [7] | |
| 100 | $\text{C}_2\text{O} + \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{CO} + \text{CO}_2$ | | | 3.3 (-11) | 0 | 0 | [7] | |
| 101 | $\text{CF}_3\text{OO} + \text{CO} \Leftrightarrow \text{CF}_3\text{O} + \text{CO}_2$ | | | 5.0 (-16) | 0 | 0 | [6] | |
| 102 | $\text{C}_2\text{F}_4 + \text{O} \Leftrightarrow \text{CF}_2 + \text{COF}_2$ | | | 3.2 (-15) | 0.1 | 0 | [12] | |
| 103 | $\text{CF}_2\text{CO} + \text{O} \Leftrightarrow \text{COF}_2 + \text{CO}$ | | | 1.7 (-11) | 0 | 4026 | [12] | |
| 104 | $\text{FCCO} + \text{F} \Leftrightarrow \text{CF}_2 + \text{CO}$ | | | 5.0 (-11) | 0 | 0 | [12] | |
| 105 | $\text{FCCO} + \text{O} \Leftrightarrow \text{FCO} + \text{CO}$ | | | 1.7 (-10) | 0 | 0 | [12] | |
| 106 | $\text{C}_2\text{F}_4 + \text{F} \Leftrightarrow \text{CF}_3 + \text{CF}_2$ | | | 5.0 (-11) | 0 | 0 | [12] | |
| 107 | $\text{F} + \text{O}_2(+\text{M}) \Leftrightarrow \text{FOO}(+\text{M})$ | ВД НД | N_2 | 2.4 (-13) 1.1 (-30) | 0 -1.0 | 0 0 | [6] [6] | |
| 108 | $\text{F} + \text{F}_2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{FOO} + \text{F}_2$ | | | 3.6 (-14) | 0 | 0 | [6] | |
| 109 | $\text{F} + \text{NO}(+\text{M}) \Leftrightarrow \text{NOF}(+\text{M})$ | ВД НД | | 1.0 (-11) 8.3 (-32) | 0 0 | 0 0 | [6] [6] | |
| 110 | $\text{F} + \text{FOO}(+\text{M}) \Leftrightarrow \text{F}_2\text{O}_2(+\text{M})$ | ВД НД | | 8.8 (-13) 3.0 (-32) | 0 0 | 0 0 | [6] [6] | |
| 111 | $\text{F} + \text{NF}_2(+\text{M}) \Leftrightarrow \text{NF}_3(+\text{M})$ | ВД НД | N_2 | 4.7 (-17) 1.6 (-33) | 0 0 | -3722 -2298 | [6] [6] | b b |
| 112 | $\text{F} + \text{F}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{FO} + \text{F}_2$ | | | 8.5 (-14) | 0 | 6894 | [6] | |
| 113 | $\text{F} + \text{NO}_3 \Leftrightarrow \text{FO} + \text{NO}_2$ | | | 3.0 (-11) | 0 | 0 | [6] | |
| 114 | $\text{F}_2 + \text{O} \Leftrightarrow \text{FO} + \text{F}$ | | | 4.3 (-15) | 0 | 1154 | [6] | b |
| 115 | $\text{F}_2 + \text{NO} \Leftrightarrow \text{NOF} + \text{F}$ | | | 6.9 (-13) | 0 | 1150 | [6] | |
| 116 | $\text{F}_2 + \text{NO}_2 \Leftrightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{F}$ | | | 2.6 (-12) | 0 | 5268 | [6] | |
| 117 | $\text{F}_2 + \text{NF}_2 \Leftrightarrow \text{NF}_3 + \text{F}$ | | | 4.3 (-12) | 0 | 6493 | [6] | b |
| 118 | $\text{FO} + \text{O} \Leftrightarrow \text{F} + \text{O}_2$ | | | 2.7 (-11) | 0 | 0 | [6] | |
| 119 | $\text{FO} + \text{N} \Leftrightarrow \text{F} + \text{NO}$ | | | 2.0 (-11) | 0 | 0 | [6] | a |
| 120 | $\text{FO} + \text{N} \Leftrightarrow \text{O} + \text{NF}$ | | | 6.0 (-12) | 0 | 0 | [6] | a |
| 121 | $\text{FO} + \text{NO} \Leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{F}$ | | | 8.2 (-12) | 0 | -300 | [6] | |
| 122 | $2\text{FO} \Leftrightarrow 2\text{F} + \text{O}_2$ | | | 1.0 (-11) | 0 | 0 | [6] | |
| 123 | $2\text{FO} \Leftrightarrow \text{F} + \text{FOO}$ | | | 5.0 (-13) | 0 | 0 | [6] | |
| 124 | $\text{FO} + \text{NF}_2 \Leftrightarrow 2\text{F} + \text{NOF}$ | | | 3.8 (-12) | 0 | 0 | [6] | |
| 125 | $\text{FO} + \text{NO}_3 \Leftrightarrow \text{FOO} + \text{NO}_2$ | | | 1.0 (-12) | 0 | 0 | [6] | |
| 126 | $\text{FOO} + \text{O} \Leftrightarrow \text{FO} + \text{O}_2$ | | | 5.0 (-11) | 0 | 0 | [6] | |
| 127 | $\text{F}_2 + \text{O} + \text{M} \Leftrightarrow \text{F}_2\text{O} + \text{M}$ | | | 1.1 (-18) | -4.03 | 0 | [6] | c |
| 128 | $\text{F}_2\text{O} + \text{NF}_2 \Leftrightarrow \text{NF}_3 + \text{FO}$ | | | 5.1 (-12) | 0.5 | 11121 | [6] | |
| 129 | $2\text{NF} \Leftrightarrow 2\text{F} + \text{N}_2$ | | | 3.5 (-12) | 0 | 0 | [6] | |
| 130 | $\text{F} + \text{NF} + \text{M} \Leftrightarrow \text{NF}_2 + \text{M}$ | | Ar | 3.4 (-21) | -3.62 | 0 | [6] | c |
| 131 | $\text{NF}_2 + \text{O} \Leftrightarrow \text{F} + \text{NOF}$ | | | 1.3 (-11) | 0 | 0 | [6] | |
| 132 | $\text{NF} + \text{FO} \Leftrightarrow \text{NF}_2 + \text{O}$ | | | 1.0 (-11) | 0 | 0 | [6] | h |
| 133 | $\text{NF}_2 + \text{N} \Leftrightarrow 2\text{NF}$ | | | 3.0 (-12) | 0 | 0 | [6] | |
| 134 | $\text{NF}_2 + \text{NO}_2 \Leftrightarrow 2\text{NOF}$ | | | 8.6 (-14) | 0 | 2450 | [6] | |
| 135 | $2\text{NF}_2 \Leftrightarrow \text{NF}_3 + \text{NF}$ | | | 1.7 (-12) | 0 | 18594 | [6] | |
| 136 | $2\text{O} + \text{M} \Leftrightarrow \text{O}_2 + \text{M}$ [O/71/O ₂ /20/NO/5/N ₂ /5/N/5/] | | Ar | 2.8 (-31) | -1.0 | 0 | [6, 7] | |
| 137 | $\text{N}_2 + \text{O} \Leftrightarrow \text{NO} + \text{N}$ | | | 3.0 (-10) | 0 | 38300 | [6, 7] | |
| 138 | $\text{N} + \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{NO} + \text{O}$ | | | 1.5 (-14) | 1.0 | 3270 | [6, 7] | |
| 139 | $\text{N} + \text{O} + \text{M} \Leftrightarrow \text{NO} + \text{M}$ | | N_2 | 1.1 (-33) | 0 | 0 | [6] | i |
| 140 | $2\text{NO} \Leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ | | | 2.5 (-11) | 0 | 30653 | [6] | b |
| 141 | $\text{N}_2\text{O}(+\text{M}) \Leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}(+\text{M})$ | ВД | | 1.3 (12) | 0 | 31511 | [7] | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----|---|----------|----------------|------------------------|--------------|--------------|---------------|------|
| | [O ₂ /1.4/N ₂ /1.7/NO/3/N ₂ O/3.5/] | НД | Ar | 6.6 (–10) | 0 | 28518 | [7] | |
| 142 | N ₂ O + O ⇌ N ₂ + O ₂ | | | 1.7 (–10) | 0 | 14191 | [6, 7] | b |
| 143 | N ₂ O + O ⇌ 2NO | | | 1.2 (–10) | 0 | 13401 | [6, 7] | b |
| 144 | N ₂ O + N ⇌ N ₂ + NO | | | 1.7 (–11) | 0 | 10064 | [7] | |
| 145 | N ₂ O + NO ⇌ N ₂ + NO ₂ | | | 4.6 (–10) | 0 | 25161 | [6, 7] | |
| 146 | NO + O(+M) ⇌ NO ₂ (+M) | ВД | | 2.2 (–9) | –0.75 | 0 | [7] | |
| | [NO ₂ /6/NO/1.8/O ₂ /0.8/N ₂ O / / 4.4/CO ₂ /1.25/Ar/0.6/] | НД | N ₂ | 1.3 (–23) | –2.87 | 781 | [7] | |
| 147 | NO ₂ + O ⇌ NO + O ₂ | | | 6.5 (–12) | 0 | –120 | [6, 7] | |
| 148 | NO ₂ + N ⇌ N ₂ O + O | | | 1.4 (–12) | 0 | 0 | [7] | |
| 149 | NO ₂ + N ⇌ 2NO | | | 1.7 (–12) | 0 | 0 | [7] | |
| 150 | NO ₂ + NO ⇌ N ₂ O + O ₂ | | | 1.7 (–12) | 0 | 30193 | [7] | |
| 151 | 2NO ₂ ⇌ 2NO + O ₂ | | | 6.6 (–12) | 0 | 13884 | [6] | b |
| 152 | NO ₃ + NO ⇌ 2NO ₂ | | | 1.8 (–11) | 0 | –110 | [6] | |
| 153 | NO ₂ + O(+M) ⇌ NO ₃ (+M) | ВД | | 2.2 (–11) | 0 | 0 | [6, 7] | |
| | [O ₂ /0.8/CO ₂ /2.6/] | НД | N ₂ | 4.1 (–20) | –4.08 | 1242 | [6, 7] | |
| 154 | NO ₃ (+M) ⇌ NO + O ₂ (+M) | ВД НД | | 2.5 (6) 4.5 (–13) | 0 0 | 6099 2113 | [6, 7] [6] | b |
| 155 | NO ₃ + NO ₂ ⇌ NO + NO ₂ + O ₂ | | | 2.0 (–13) | 0 | 1610 | [6, 7] | b |
| 156 | NO ₃ + O ⇌ NO ₂ + O ₂ | | | 1.7 (–11) | 0 | 0 | [6, 7] | |
| 157 | 2NO ₃ ⇌ 2NO ₂ + O ₂ | | | 8.5 (–13) | 0 | 2451 | [6, 7] | b |
| 158 | N ₂ O ₄ (+M) ⇌ 2NO ₂ (+M) | ВД НД | N ₂ | 4.1 (18) 3.3 (4) | –1.1 –3.8 | 6461 6461 | [7] [7] | |
| 159 | N ₂ O ₄ + O ⇌ N ₂ O ₃ + O ₂ | | | 2.0 (–12) | 0 | 0 | [7] | |
| 160 | NO ₂ + NO(+M) ⇌ N ₂ O ₃ (+M) | ВД НД | N ₂ | 2.7 (–15) 3.8 (–15) | 1.4 –7.7 | 0 0 | [7] [7] | |
| 161 | N ₂ O ₃ + O ⇌ 2NO ₂ | | | 4.5 (–13) | 0 | 0 | [7] | |
| 162 | 2N + M ⇌ N ₂ + M | | N ₂ | 1.4 (–33) | 0 | –503 | [6] | |
| | [N/5/O/2.2/] | | | | 0 | 0 | [6] | |
| 163 | 2F + M ⇌ F ₂ + M | | Ar | 3.8 (–29) | –2.0 | 515 | [6] | |
| 164 | NF + N ₂ F ₂ ⇌ NF ₂ + N ₂ + F | | | 1.0 (–12) | 0 | 0 | [6] | |
| 165 | NF ₂ + NF ⇌ N ₂ F ₂ + F | | | 2.4 (–12) | 0 | 0 | [6] | |
| 166 | NF ₂ + NF ₂ (+M) ⇌ N ₂ F ₄ (+M) | ВД НД | | 3.0 (–13) 1.0 (–32) | 0 0 | 0 0 | [6] [6] | i |
| 167 | NO ₂ + NO ₃ (+M) ⇌ N ₂ O ₅ (+M) | ВД НД | | 2.0 (–12) 1.3 (–21) | 0 –3.5 | 0 0 | [6] [6] | |
| 168 | CF ₂ + N ⇌ FCN + F | | | 7.2 (–12) | 0 | 0 | [6] | a |
| 169 | CF ₃ + CF ₂ ⇌ CF ₄ + CF | | | 1.0 (–14) | 0 | 0 | [6] | a, i |
| 170 | C ₂ N ₂ + N ⇌ CCN + N ₂ | | | 1.0 (–11) | 0 | 0 | [6] | a |
| 171 | FCO + NO ⇌ NOF + CO | | | 5.7 (–14) | 0 | 0 | [6] | a |
| 172 | C ₃ O ₂ + F ⇌ FCCO + CO | | | 9.3 (–11) | 0 | 440 | [6] | a |

Примечания: М – третья частица; НД – низкое давление; ВД – высокое давление; $A(m)$ соответствует $A \cdot 10^m$; а – в литературном источнике не определены продукты реакции; b – наилучшая аппроксимация всех данных из [6]; с – аппроксимация данных, рассчитанных по обратным константам; d – совместная аппроксимация данных по прямой и обратной константе; e – наилучшая аппроксимация всех современных данных из [6]; f – эффективность третьих частиц для различных компонент взята из [3]; g – наилучшая аппроксимация всех экспериментальных данных из [6]; h – константа получена из обратной, рассчитанной при 2000 К; i – прямая константа рассчитана по обратной.

$$k = AT^{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right).$$

Математическая модель. Конструкция рассматриваемого в данной работе реактора подробно описана в [1]. Он представляет собой охлаждаемую керамическую разрядную трубку по которой течет поток обрабатываемого газа, посередине разрядную трубку пересекает волновод, в месте пересечения образуется высокотемпературная плазма, после реактора газ поступает в теплообменник, где происходит его полное охлаждение.

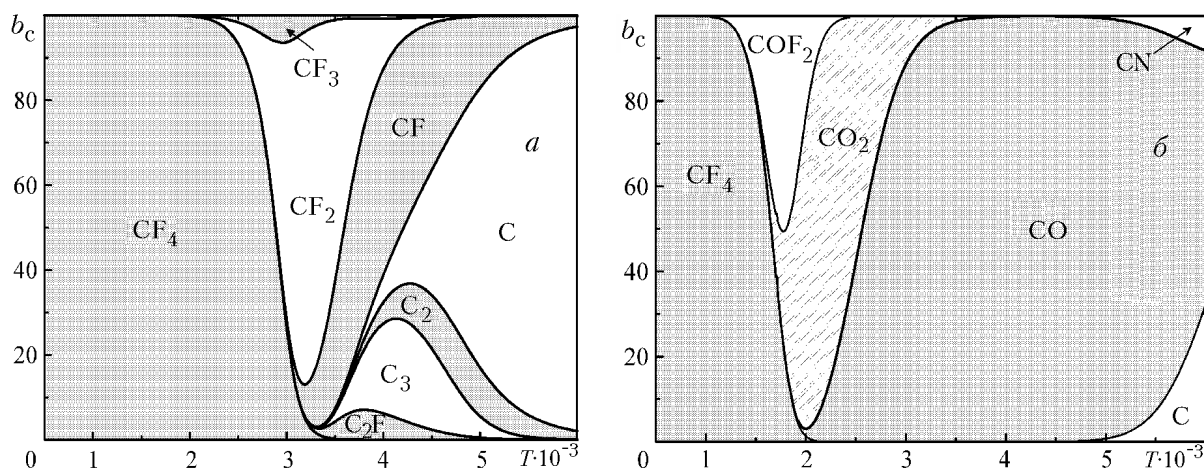


Рис. 1. Баланс атомов углерода в равновесных условиях при нормальном давлении для чистого перфторметана (а) и смеси $N_2:O_2:CF_4 = 97.5:1.5:1.0$ (б). b_c , %; T , К

Использованные для моделирования начальные условия и параметры реактора:

| | |
|--------------------------------|--|
| Длина разрядной трубки | 300 мм |
| Диаметр разрядной трубки | 8 мм |
| Диаметр послеразрядной трубки | 12 мм |
| Расход газа | 20–60 л/мин |
| Вкладываемая в разряд мощность | 3–5.1 кВт |
| Состав исходной смеси | $N_2:O_2:CF_4 = 100 - 2.5\gamma:1.5\gamma:\gamma$, $\gamma = 0.1 - 1.0$. |

При разработке математической модели были приняты следующие положения и допущения:

- 1) система имеет цилиндрическую геометрию;
- 2) вся энергия микроволнового разряда идет на нагревание газового потока;
- 3) длина разрядной области и радиальное распределение энерговклада являются входными параметрами модели (взяты из [2]).

Допущение 2) оправдано, так как микроволновой разряд обычно характеризуется низкими значениями приведенной напряженности электрического поля и характерной температурой электронов. В этих условиях практически вся энергия электронов, получаемая от поля, идет на возбуждение вращательных и поступательных степеней свободы молекул.

Математически задача сформулирована в виде следующей системы дифференциальных уравнений:

$$c_p \rho u \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho \sum_i Y_i V_i h_i \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \sum_i \dot{\omega}_i h_i - W = 0, \quad (1)$$

$$\rho u \frac{\partial Y_i}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho Y_i V_i) = \dot{\omega}_i \mu_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (2)$$

$$\rho u = \text{const}, \quad (3)$$

$$p(x, r) = p_0 = \text{const}, \quad (4)$$

$$\rho = p \frac{\mu}{RT}. \quad (5)$$

Здесь (1) — уравнение сохранения энергии; (2) и (3) описывают законы сохранения и неразрывности массы; изобарность системы представлена уравнением (4), а (5) — уравнение состояния идеального газа.

Как видно из системы (1)–(5), модель не учитывает явления продольной газовой диффузии и теплопроводности, так как высокие скорости течения газа обуславливают существенное преобладание конвекции над другими процессами переноса в осевом направлении.

При оценке типичных режимов работы реактора было обнаружено, что критерий Рейнольдса Re для холодного газа может достигать значений порядка 10 000, что соответствует чисто турбулентному режиму течения. В то же время, в разрядной высокотемпературной области реактора Re может падать до величины 1000–2000, что соответствует переходному режиму течения. Такое поведение критерия Рейнольдса обусловлено аномально высоким ростом вязкости азота, который составляет большую часть смеси, с повышением температуры. Как известно, моделирование переходных режимов течения представляется очень сложной

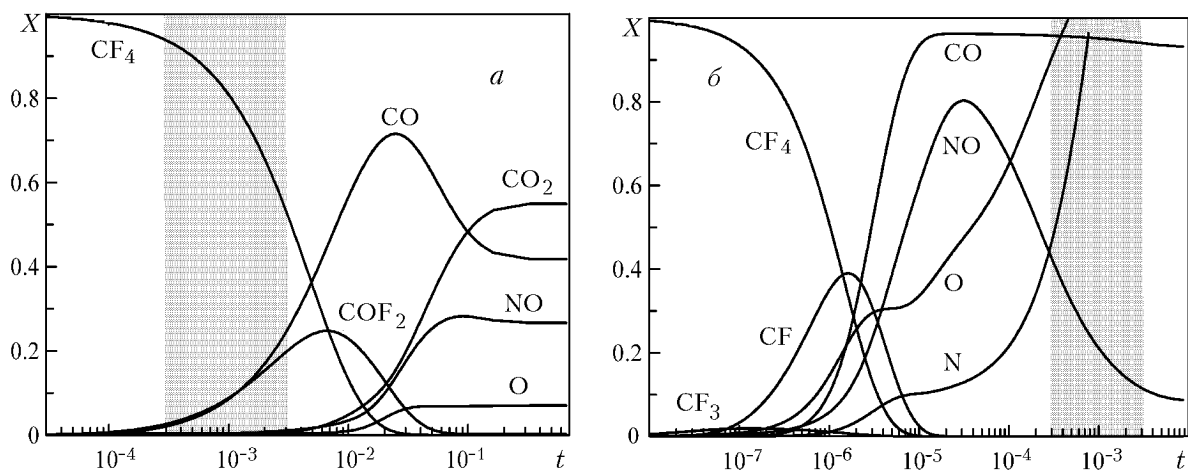


Рис. 2. Изменение концентраций основных компонент во времени при изотермическом разложении перфторметана: *a* – $T = 2500$ К; *б* – 5000 . Начальная смесь $N_2:O_2:CF_4 = 97.5:1.5:1.0$. Выделенная область отображает характерное время пребывания газа в разрядной зоне реактора. X , %; t , с

задачей даже для не реагирующих систем. В связи с этим, для упрощения модели мы в данной постановке, также как и в [2], не рассматривали уравнение движения. Вместо этого задавались различные радиальные распределения скорости газа, которые считались установившимися (турбулентными либо ламинарными) и нормировались на суммарный массовый расход смеси.

Результаты моделирования. Термодинамический анализ показывает, что перфторметан характеризуется очень высокой стабильностью и термической устойчивостью. В чистом виде он стабилен (см. рис. 1, *a*) до температур $2000 - 2500$ К (здесь и далее результаты приводятся для атмосферного давления). Его полное разложение возможно только при температурах выше 3400 К. Тем не менее, даже 6000 К недостаточно для полного разрушения всех CF_x соединений. Добавление кислорода приводит к уменьшению порога термической устойчивости CF_4 до ~ 1200 К (см. рис. 1, *б*). В этом случае его полное разложение возможно уже при $T > 2000$ К. При этом основными потенциальными продуктами конверсии CF_4 являются кислородсодержащие молекулы: COF_2 , CO_2 , CO . Именно в такой последовательности они появляются в равновесной смеси с повышением температуры. При температурах свыше 5000 К в продуктах конверсии появляется заметное количество CN и C . Заметим, однако, что основным углеродсодержащим веществом в равновесной плазме в широком интервале температур от 3000 до 6000 К является CO .

Как правило, в реальных условиях состав продуктов отличается от равновесного. Главным образом это обусловлено ограниченным временем пребывания газовой смеси в горячей зоне реактора. На рис. 2 приве-

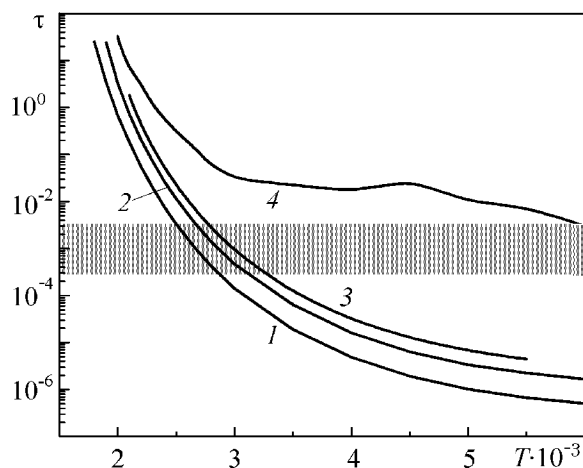


Рис. 3. Зависимость характерного времени изотермического разложения перфторметана от температуры: *1* – 50% от начальной концентрации; *2* – 10% ; *3* – 1% ; *4* – характерное время выхода на равновесие. Начальная смесь $N_2:O_2:CF_4 = 97.5:1.5:1.0$. Выделенная область графика отображает характерное время пребывания газа в разрядной зоне реактора. τ , с; T , К

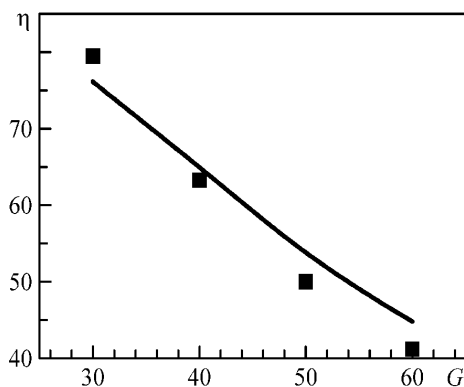


Рис. 4. Сравнение экспериментальных (значки) и расчетных (кривая) данных по эффективности очистки при 4 кВт энергокладе в разряд. Начальная смесь $N_2:O_2:CF_4 = 99.75:0.15:0.1$, η , %; G , л/мин

дены результаты моделирования кинетики изотермического разложения перфторметана для 2500 К и 5000 К. Расчеты проведены для типичной смеси, используемой в установке для утилизации перфторметана: $N_2:O_2:CF_4 = 97.5:1.5:1.0$. Характерное время пребывания газа в разрядной области такой установки для типичных условий ее работы составляет $3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ с. Видно, что для температуры 2500 К времени пребывания недостаточно даже для половинного разложения перфторметана, в то время как для температуры 5000 К резидентное время на порядок превышает необходимое для полного разложения.

На рис. 3 приведена зависимость характерного времени разложения CF_4 от температуры. Видно, что для эффективного процесса разложения необходима температура не ниже 3000 К. Отметим, что для достижения равновесного состава продуктов требуется время на несколько порядков величины большее, чем для разложения CF_4 (кривая 4 на рис. 3). Главным образом это связано с химическими трансформациями продуктов разложения перфторметана. Для высоких температур ($T > 5000$ К) достижение равновесия лимитируется диссоциацией азота, который составляет основную часть смеси.

В реальных экспериментальных условиях газовый поток в разрядной области характеризуется сильной радиальной неоднородностью, которая обусловлена специфической природой нагрева потока газа микроволновым разрядом и одновременным охлаждением разрядной трубки для предотвращения ее повреждения. Наряду с центральной высокотемпературной частью потока, где температура может достигать 5000–6000 К [14] и процесс разложения происходит очень быстро, существуют холодные пристеночные области, в которых химические реакции практически не идут. Такая пространственная неоднородность является основным препятствием для достижения полного разложения перфторметана даже при высоких удельных энергокладах в разряд. Частично указанный эффект компенсируется радиальной диффузией, осуществляющей перенос реагентов из холодных пристеночных зон в горячие области течения. Однако суммарный положительный эффект этого процесса не превышает 10–15%.

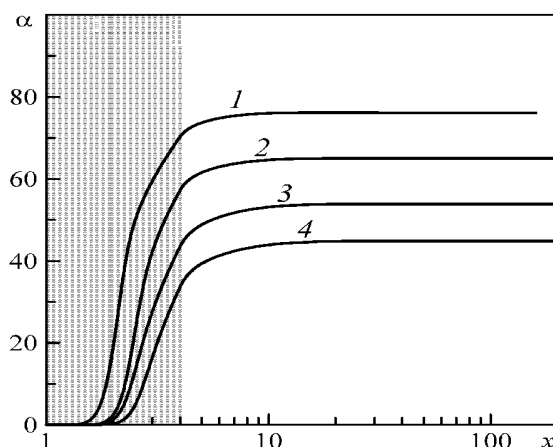


Рис. 5. Динамика разложения перфторметана при энергокладе в разряд 4 кВт, начальной смеси $N_2:O_2:CF_4 = 99.75:0.15:0.1$ для различных расходов газа: 1 – $G = 30$ л/мин; 2 – 40, 3 – 50, 4 – 60. Выделенная область графика соответствует разрядной зоне реактора. α , %; x , см

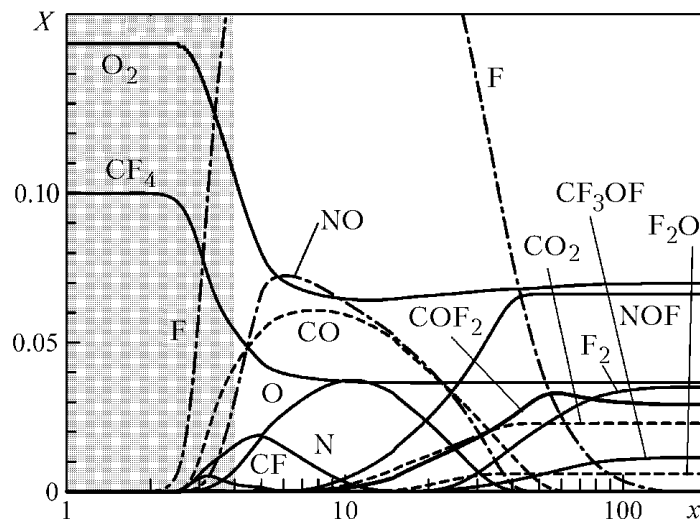


Рис. 6. Динамика изменения концентраций основных компонент в разрядной и послеразрядной области при энерговыкладе 4 кВт, начальной смеси $N_2:O_2:CF_4 = 99.75:0.15:0.1$, расходе газа 40 л/мин. Выделенная область графика соответствует разрядной зоне реактора. X , %; x , см

Численные расчеты, проведенные для конкретных условий экспериментов [1], показали хорошее соответствие теоретических и экспериментальных данных, что свидетельствует об адекватности разработанной кинетической модели процесса. В качестве примера на рис. 4 показано сравнение экспериментальных и расчетных данных по эффективности процесса конверсии перфторметана для фиксированной мощности разряда 4000 Вт в зависимости от расхода газовой смеси.

На рис. 5 представлены данные расчета по динамике разложения CF_4 вдоль оси реактора для различных расходов газовой смеси (данные усреднены по радиусу). Видно, что основная часть перфторметана разлагается в разрядной зоне реактора ($x < 4$ см). В послеразрядной зоне интенсивность разложения уменьшается и к концу разрядной трубки падает до нуля. Как показали расчеты, основной причиной прекращения процесса разложения CF_4 является интенсивное охлаждение потока от стенок разрядной трубки: к ее концу поток теряет примерно 40–60% энергии, приобретенной в разрядной зоне (данная величина зависит от расхода газа). Дальнейшее охлаждение газа происходит в теплообменнике ($15 < x < 200$ см).

Видно, что степень разложения есть монотонно возрастающая функция. Это означает, что в послеразрядной зоне не происходит даже частичного восстановления перфторметана из продуктов его разложения. Последнее относится только к исходным смесям, в которых $X_{O_2} > X_{CF_4}$. При отсутствии кислорода интенсивность процесса разложения CF_4 в разрядной области остается на том же уровне, однако при охлаждении происходит практически полное восстановление исходной концентрации перфторметана. Лишь малая его часть (~2–5%) может перейти в такие продукты как C_2F_6 .

Отметим, что хотя в кислородсодержащих смесях в теплообменнике степень разложения CF_4 уже не меняется, в этой области продолжают интенсивно протекать химические процессы, приводящие к изменению химического состава смеси (рис. 6). Однако указанное изменение состава главным образом связано с трансформацией продуктов разложения перфторметана (CO , CO_2 , CF_3OF , CF_2O и другие) и рекомбинацией атомарных компонент (O , N и F).

Заключение. Разработан кинетический механизм разложения перфторсоединений, содержащий 172 элементарные химические реакции и учитывающий образование и гибель 51 химического компонента. Сформулирована и реализована в программных кодах двумерная стационарная модель физико-химических процессов в газовом потоке, обрабатываемом микроволновым разрядом атмосферного давления. Проведен ряд численных экспериментов, показавших хорошее соответствие между экспериментальными данными и результатами моделирования.

Обозначения

A — предэкспонента; $см^{3(q-1)}/с$; b_C — количество углерода в компоненте; c_p — удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); E — энергия, К; G — расход газа, л/мин; h — энтальпия, Дж/моль; k — константа скорости, $см^{3(q-1)}/с$; N — число химических компонент в системе; p — давление, атм; q — порядок реакции; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); Re — критерий Рейнольдса; T — температура газа, К; t — время, с; u

– скорость газа, м/с; V – скорость диффузии компонента, м/с; W – источник тепла, Вт/м³; x, r – пространственные координаты, м; X – мольная доля компонента; Y – массовая доля компонента; α – степень разложения перфторметана; β – показатель степени; γ – мольная доля перфторметана; λ – коэффициент газовой теплопроводности, Вт/(м·К); μ – молярная масса, кг/моль; η – эффективность очистки; ρ – плотность, кг/м³; τ – характерное время, с; ω – скорость производства компонента, моль/(м³·с). Индексы: а – активация; i – индекс рассматриваемого химического элемента; min – минимальный; max – максимальный; 0 – начальное значение.

Литература

1. **Kabouzi Y., Moisan M., Rostaing J. C.** et al. Abatement of perfluorinated compounds using microwave plasmas at atmospheric pressure//J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. Pp. 9483–9496.
2. **Rolin M. N., Shabunya S. I., Rostaing J. C., and Perrin J.** Simulation of microwave discharge in nitrogen at atmospheric pressure//Proc. Int. Workshop "Nonequilibrium processes in combustion and plasma based technologies". Minsk, HMTI, 2004. Pp. 59–63.
3. **Chernukho A. P., Migoun A. N., Zhdanok S. A.** et al. Modeling of PFC destruction in atmospheric pressure microwave discharge//Proc. Int. Workshop "Nonequilibrium processes in combustion and plasma based technologies". Minsk, HMTI, 2004. Pp. 43–48.
4. **Burcat A.** Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion//Technion Aerospace Engineering (TAE). Report # 867. January 2001.
5. **McBride B. J., Zehe M. J., and Gordon S.** NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species, NASA report TP-2002-211556, September 2002.
6. **Linstrom P. J. and Mallard W. G.** NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
7. **Konnov A. A.** Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons//28-th Symposium (Int.) on Combustion. Edinburgh, 2000. P. 317.
8. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C. Jr., Lissianski V. V., and Zhiwei Q.** http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
9. **Miller J. A. and Bowman C. T.** Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion//Prog. Energy Combust. Sci. 1989. Vol. 15. Pp. 287–338.
10. **Wang H. and Frenklach M.** A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames//Combustion and Flame. 1997. Vol. 110. Pp. 173–221.
11. **Hughes K. J., Turányi T., Clague A., and Pilling M. J.** Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane//Int. J. Chem. Kinet. 2001. Vol. 33. Pp. 513–538.
12. **Leylegian J. C., Zhu D. L., Law C. K., and Wang H.** Experiments and Numerical Simulation on the Laminar Flame Speeds of Dichloromethane and Trichloromethane//Combustion and Flame. 1998. Vol. 114. Pp. 285–293.
13. **Turnipseed A. A., Barone S. F., Jensen N. R., and Hanson D. R.**//J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 6000.
14. **Kabouzi Y., Calzada M. D., Moisan M.** et al. Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure//J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. Pp. 1008–1019.