ФИЗИКА ПЛАЗМЫ
И ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ

УДК 537.924 PACS: 52.65.-y, 52.80.Pi

Особенности процессов в СВЧ-разряде в парах воды

Ю. А. Лебедев, А. В. Татаринов, И. Л. Эпштейн, А. Ю. Титов

Проведено нульмерное стационарное моделирование СВЧ-разряда в парах воды при атмосферном и пониженном давлениях и постоянной температуре газа. Использовалась модель реактора непрерывного перемешивания. Проведено совместное решение уравнений баланса для нейтральных и заряженных компонент плазмы, уравнения Больцмана для электронов плазмы и уравнения для стационарного распределения СВЧ-поля в объеме, заполненном плазмой. Получены зависимости различных параметров разряда (величины СВЧ-поля, концентраций всех компонент) от вложенной удельной мощности W_V. Показано, что при пониженном давлении при одной и той же вложенной удельной мощности величина СВЧ-поля в плазме существенно меньше, а концентрация электронов выше, чем при атмосферном давлении. При атмосферном давлении в интервале рассмотренных значений W_V плазма воды электроотрицательна, причем квазинейтральность поддерживается отрицательным ионом OH^-. При давлении 30 Торр и вложенной удельной мощности 60–70 кВт/см^3 происходит переход от электроотрицательной к электроположительной плазме.

Ключевые слова: СВЧ-разряд в воде, кинетические процессы в плазме.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-3-5-10

Введение

Разряды в жидкостях и в контакте с ними привлекают большое внимание исследователей из-за возможностей решения различных прикладных задач, таких как получение водорода, ацетилена, наночастиц углерода, наночастиц оксидов и нитридов различных металлов и др. Достоинством таких систем является их высокая химическая активность [1–4]. Большое место в подобных исследованиях занимают разряды в воде, которые позволяют решить многие экологические проблемы, связанные с ее детоксикацией [5–7]. В этих задачах используются различные типы электрических разрядов, но наименее исследованы микроволновые разряды (или СВЧ-разряды). Ряд сведений о таких разрядах представлен в [8–10]. В [11] проведено сравнение характеристик ВЧ- и СВЧ-разряда в воде, а в [12] проведено сравнение СВЧ-разряда в воде и углеводородах. Набор имеющихся экспериментальных данных о СВЧ-разряде в воде весьма ограничен. Суммируя известные экспериментальные сведения о параметрах СВЧ-разрядов в воде можно отметить, что разряды зажигались как при атмосферном давлении над поверхностью жидкости, так и при пониженном давлении 30–70 Торр (при 30 ^{o}C давление насыщенных паров воды 30 Торр). Разряд создавался при СВЧ-мощностях 150 Вт – 1 кВт. Определенная по излучению радикала ОН вращательная температура в разряде достигает 3–4 кК. Концентрация электронов достигает 7×10^{14} см$^{-3}$. Температура электронов порядка 5 кК. При возбуждении разряда с помощью коаксиальной линии напряженность

Лебедев Юрий Анатольевич, гл.н.с., д.ф.-м.н.
E-mail: lebedev@ips.ac.ru
Татаринов Алексей Викторович, с.н.с., к.ф.-м.н.
Эпштейн Ирина Львовна, в.н.с., к.х.н.
Титов Александр Юрьевич, м.н.с., к.ф.-м.н.
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева Российской академии наук.
Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 29.

Статья поступила в редакцию 26 мая 2021 г.

© Лебедев Ю. А., Татаринов А. В., Эпштейн И. Л., Титов А. Ю., 2021

СВЧ-поля на центральном электроде порядка 10 кВ/см при мощности 150–200 Вт. Проводились расчеты кинетических процессов в разрядах в воде. Среди расчетных работ, связанных с плазмой в пузырях, можно отметить [13–15].

Целью настоящей работы является построение модели процессов в СВЧ-плазме в паровом пузыре в воде при атмосферном и пониженном давлениях и получение параметров плазмы в зависимости от вложенной удельной мощности.

Постановка работы

Из экспериментов известно, что СВЧ-разряд горит внутри пузыря, наполненного парами воды на торце антенны, помещенной в воду. Окружающая пузырь вода кипит и испаряется внутрь пузыря. Молекулы водяного пара попадают в область сильного СВЧ-поля и ионизируются. В результате в пузыре поддерживается разряд, в котором протекают различные плазмохимические процессы.

В настоящей работе рассматривается нульмерная модель, в которой управляющим параметром является удельная СВЧ-мощность W_V, а именно, мощность, поглощенная единицей объема плазмы. Поскольку СВЧ-поле, установившееся в пузыре, зависит как от значения поглощенной удельной мощности, так и от электронной концентрации, то модель является самосогласованной. То есть ни значение среднего СВЧ-поля, ни электронная концентрация не являются заданными, а определяются в процессе расчета. Считается, что размер плазменного образования много меньше длины СВЧ-волны и что плазма однородна по пространству.

В данной постановке задачи для СВЧ-поля используется упрощенная формула, описывающая однородное поле в пузыре с плазмой:

$$\overline{E}_{\text{MW}} = E_0 / \left|\varepsilon_{p\omega}\right|.$$

Здесь E_0 – амплитуда СВЧ-поля на границе электрод-плазма (значение E_0 подбирается итерациями до получения заданного значения удельной СВЧ-мощности W_V), а $\varepsilon_{p\omega}$ – комплексная диэлектрическая проницаемость плазмы.

В данной работе мы использовали следующую нормировку электронной плотности:

$$n_{norm} = m\ \left(\omega^2 + \nu^2\right) / 4\pi e^2.$$

Тогда выражение для $\varepsilon_{p\omega}$ записывается в следующем виде:

$$\varepsilon_{p\omega} = \left(1 - \frac{n_e}{n_{norm}}\right) + i\frac{\nu}{\omega}\frac{n_e}{n_{norm}},$$

где первый член в скобках – высокочастотная диэлектрическая проницаемость плазмы, второй член – высокочастотная проводимость плазмы, умноженная на $i\dfrac{4\pi}{\omega}$, а n_e – концентрация электронов.

Тогда выражение для СВЧ-поля, используемое в модели, следующее:

$$\overline{E}_{\text{MW}} = E_0 / \left\{\left(1 - \frac{n_e}{n_{norm}}\right)^2 + \left(\frac{\nu}{\omega}\frac{n_e}{n_{norm}}\right)^2\right\}^{1/2}.$$

Из многочисленных работ, посвященных моделированию разрядов в водяном паре, мы отметим здесь работы [16, 17] с близкими схемами процессов, происходящих в воде соответственно в импульсном и барьерных разрядах. Полная схема нашей модели содержит 176 реакций и 35 компонент. В рассматриваемых в настоящей работе условиях температура газа достаточно велика, поэтому присутствуют кластерные ионы $H_3O^+(H_2O)_n$ с значением n, не превышающим 3.

Модель включает положительно и отрицательно заряженные ионы: H^+, H_2^+, H_3^+, O^+, O_2^+, OH^+, H_2O^+, H_3O^+, HO_2^+, $H_2O_3^+$, $H_4O_2^+$, $H_5O_2^+$, $H_3O^+H_2O$, $H_3O^+(H_2O)_2$, $H_3O^+(H_2O)_3$, H^-, O^-, O_2^-, O_3^-, OH^-, электроны и нейтральные молекулы H_2O, H, H_2, HO_2, H_2O_2, O, O_2, O_3, OH.

Для каждой компоненты плазмы записывается балансное уравнение в следующем виде: $dn_i / dt = R_I$. Здесь n_i – концентрация i-й компоненты плазмы, R_i – скорости реакций компонент плазмы.

Для определения функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) используется уравнение Больцмана, записанное в

двучленном приближении разложения ФРЭЭ по сферическим гармоникам. Константы скорости реакций электронных процессов рассчитываются с помощью набора соответствующих сечений реакций и ФРЭЭ и являются функциями значений приведенного поля E/N. В данной работе ФРЭЭ была рассчитана с помощью программы BOLSIG+ [18] и набора сечений столкновений электронов с молекулами воды, взятыми из [16, 19].

Температура газа считалась варьируемым параметром и не зависела от состава плазмы. В данной модели она принималась равной 500 и 2000 К. Расчеты проводились при пониженном (30 Торр) и атмосферном давлениях. Частота СВЧ-поля 2,45 ГГц.

Начальные значения концентраций заряженных частиц не известны. В расчетах мы взяли постоянные однородные начальные распределения электронов и ионов H_2O^+ равные 10^{-6} моль/м^3, что соответствует примерно концентрации 10^{11} см$^{-3}$ при атмосферном давлении. В предварительных расчетах мы варьировали начальные концентрации в интервале от 10^{10} до 10^{13} см$^{-3}$. Значение начальной концентрации заряженных частиц и выбор сорта положительного иона оказывало влияние на решение на временах, не превышающих $10^{-7}\div10^{-5}$ с. Так как в этой работе нас интересовало в основном стационарное решение, то начальные значения электронов и выбранного положительного иона не важны.

Начальные значения для концентраций остальных нейтральных и заряженных компонент плазмы полагались равными нулю. Система уравнений, включающая балансные уравнения и уравнение для СВЧ-поля с заданными начальными условиями, решалась при помощи пакета Comsol 3.5a [20] до получения стационарных решений.

Результаты

Расчеты проведены для двух режимов, а именно, первый режим – при давлении, равном 1 атмосфере, и газовой температуре 2000 К, второй режим – для случая p = 30 Торр и T = 500 К.

На рис. 1 показаны рассчитанные распределения СВЧ-поля и концентрации электронов в плазме в зависимости от удельной мощности. Отметим, что концентрация в обоих случаях превышает критическое значение $n_{cr} \cong 7\times10^{10}$ см$^{-3}$. Однако в случае пониженного давления электронная концентрация на 1–2 порядка больше критического значения, и поэтому СВЧ-поле, установившееся в плазме, существенно ниже, чем в случае атмосферного давления, где концентрация электронов на два порядка ниже. Заметим, что с ростом W_V величина поля в обоих случаях меняется слабо.

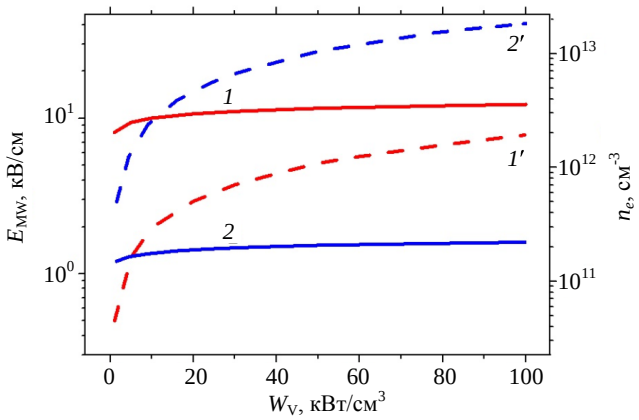

Рис. 1. Зависимости значения СВЧ-поля в плазме водяного пара (сплошные линии) и концентрации электронов (пунктирные линии) от удельной поглощенной в разряде мощности: 1 и 1′ – $\overline{E}_{MW}$ и n_e для p = 1 атм, T = 2000 К; 2 и 2′ – E и n_e для p = 30 Торр, T = 500 К.

На рис. 2 показаны значения концентраций заряженных частиц. Для p = 1 атм для всех мощностей режим разряда является электроотрицательным, т. е. в нем отрицательный заряд плазмы определяется ионами. Основным отрицательным ионом является ион OH^-, а положительным кластерный ион $H_3O^+(H_2O)_3$. Для p = 30 Торр наблюдается переход от электроотрицательного к электроположительному режиму при удельной мощности примерно 60 кВт/см^3. Изменение основного положительного иона происходит при значениях удельной мощности равных примерно 40 кВт/см^3. При малых W_V основной ион – $H_3O^+(H_2O)_3$, а затем основным становится ион H_3O^+.

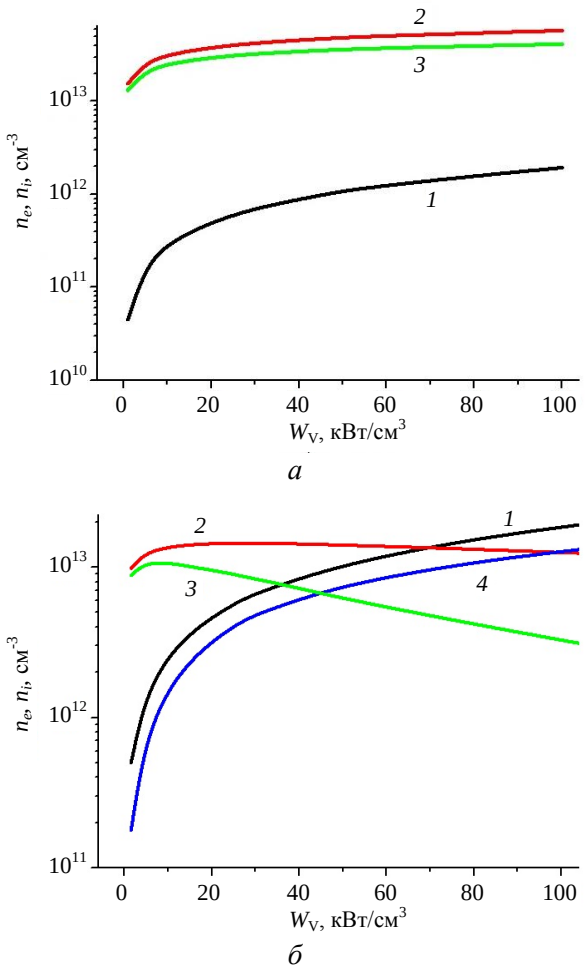

Рис. 2. Зависимость стационарных концентраций заряженных частиц от удельной вложенной в разряд мощности, (а) – P = 1 атм, T = 2000 K, (б) – p = 30 Торр, T = 500 K. 1 – n_e; 2 – OH^-; 3 – $H_3O^+(H_2O)_3$; 4 – H_3O^+.

Основной реакцией образования электронов является реакция прямой ионизации:

$$H_2O + e \rightarrow H_2O^+ + 2e$$

с константой, зависящей от величины *E/N*.

Ионы OH^- являются основными отрицательными ионами. Они образуются в реакции

$$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2,$$

а гибнут в реакциях отлипания

$$OH^- + H \rightarrow H_2O + e$$
$$OH^- + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2 + e.$$

Скорость образования ионов OH^- падает с уменьшением концентрации водяного пара. Поэтому при пониженном давлении при больших мощностях, когда водяной пар сильно разлагается (см. рис. 3), а величина *E/N* растет, происходит переход от электроотицатеьного к электроположительному режиму разряда.

Ион $H_3O^+(H_2O)_3$ образуется в последовательности ион-молекулярных реакций:

$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH$$
$$H_3O^+ + 2H_2O \rightarrow H_3O^+H_2O + H_2O$$
$$H_3O^+H_2O + 2H_2O \rightarrow H_3O^+(H_2O)_2 + H_2O$$
$$H_3O^+(H_2O)_2 + 2H_2O \rightarrow H_3O^+(H_2O)_3 + H_2O.$$

Изменение основного положительного иона при больших мощностях при пониженном давлении происходит, потому что при больших W_V образование кластерного иона становится неэффективным из-за большой степени диссоциации водяного пара.

На рис. 3 и рис. 4 показаны концентрации водяного пара и основных продуктов его разложения в зависимости от вложенной в разряд удельной мощности.

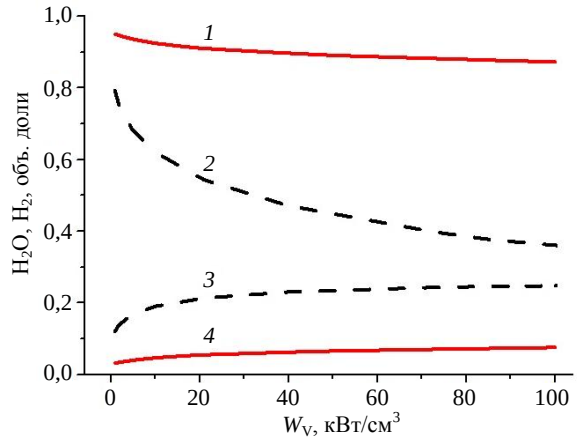

Рис. 3. Зависимость объемной долей воды (1, 2) и водорода (3, 4) от удельной вложенной мощности. Сплошные линии – p = 1 атм, T = 2000 K; пунктирные линии – p = 30 Торр, T = 500 K.

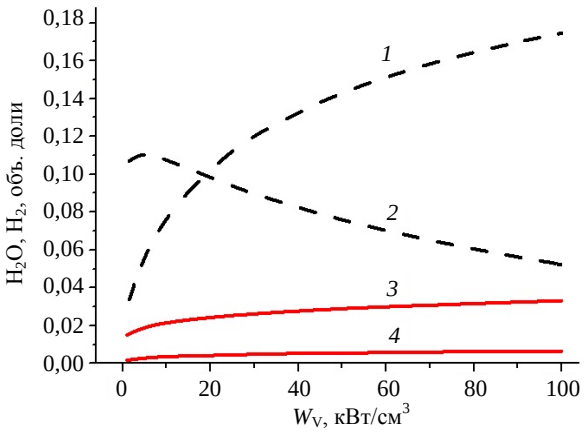

Рис. 4. Зависимость объемных долей кислорода (2, 3) и перекиси водорода (1, 4) от удельной вложенной мощности. Сплошные линии – p = 1 атм, T = 2000 K; пунктирные линии – p = 30 Торр, T = 500 K.

Одной из основных реакцией разложения водяного пара является реакция диссоциации электронным ударом:

$$H_2O + e \rightarrow H + OH + e.$$

При больших температурах (T = 2000 К) значение приобретает также реакция

$$H_2O + H \rightarrow H_2 + OH.$$

Так как при одной и той же вложенной удельной мощности при пониженном давлении концентрация электронов на несколько порядков величины больше, чем в разряде при атмосферном давлении, конверсия воды больше для p = 30 Торр, чем для p = 1 атм. Увеличение диссоциации воды приводит к увеличению выхода водорода. При давлении 30 Торр наблюдается большой выход перекиси водорода (см. рис. 4).

Заключение

1. Показано, что при пониженном давлении при одной и той же вложенной удельной мощности величина СВЧ-поля в плазме существенно меньше, а концентрация электронов выше, чем при атмосферном давлении.

2. При атмосферном давлении в интервале рассмотренных значений W_V плазма воды электроотрицательная, квазинейтральность поддерживается отрицательным ионом OH^-. При давлении 30 Торр, T = 500 К и вложенной удельной мощности 60–70 Вт/см^3 происходит переход от электроотрицательной к электроположительной плазме.

3. При одинаковой вложенной удельной мощности конверсия воды больше для случая p = 30 Торр, T = 500 К, чем для случая p = = 1 атм, T = 2000 К. Увеличение диссоциации воды приводит к увеличению выхода водорода. При пониженном давлении наблюдается большой выход перекиси водорода.

Работа выполнена в рамках государственной программы ИНХС РАН при частичной поддержке гранта РФФИ № 21-52-53012.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bruggeman P. J., Leys C.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 053001.
2. *Samukawa S., Hori M., S. Rauf S., et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. Vol. 45. P. 253001.
3. *Adamovich I., Baalrud S. D., Bogaerts A., et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. Vol. 50. P. 323001.
4. *Lebedev Yu. A.* // Plasma Phys. Rep. 2017. Vol. 43. P. 676.
5. *Malik M. A., Ghaffar A., Malik S. A.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. Vol. 10**.** P. 82.
6. *Foster J.* // Phys. Plasmas. 2017. Vol. 24. P. 055501.
7. *Rezaei F., P. Volanraes P., Nikiforov A., et al.* // Materials. 2019. Vol. 12. P. 2751.
8. *Hattori Y., Mukasa S., Nomura S., et al.* // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 063305.
9. *Hattori Y., Mukasa S., Toyota H., et al.* // Surface & Coatings Technology. 2012. Vol. 206. P. 2140.
10. *Ishijima T., Sugiura H., Saito I. R., et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2010. Vol. 19. P. 015010.
11. *Nomura S., Toyota H., Mukasa S., et.al.* // Applied Physics Express. 2008. Vol. 1. P. 046002.
12. *Helena Oi Lun LI, Jun Kang, Kuniko Urashima, et al.* // J. Inst. Electrostat. Jpn. 2013. Vol. 37. P. 22.
13. *Wei Tian, Kunhide Tachibana, Mark J. Kushner* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. Vol. 47. P. 055202.
14. *Takeuchi N., Ishii Y., Yasuoka K.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2012. Vol. 21. P. 015006.
15. *Tong L.* Simulation of the Plasma Generated in a Gas Bubble. Excerpt from the Proceedings of the 2013 COMSOL Conference in Boston. (https://www.comsol.ru/paper/simulation-of-the-plasma-generated-in-a-gas-bubble-15649).
16. *Avtaeva S., General A., Kel'man V.* // J. Phys. D: Applied Physics. 2010. Vol. 43. P. 315201.
17. *Rehman F., Lozano-Parada J. H., Zimmerman W. B.* // Int. J. Hydr. Energy. 2012. Vol. 37. P. 17678.
18. https://fr.lxcat.net/solvers/
19. *Itikawa Y., Mason N.* // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 2005. Vol. 34. № 1. P. 1.
20. COMSOL Multiphysics. https://comsol.com/chemical-reactionengineering

PACS: 52.65.-y, 52.80.Pi

Features of processes in a microwave discharge in water vapor

Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, I. L. Epstein, and A. Yu. Titov

A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
29 Leninsky pr., Moscow, 119991, Russia
E-mail: lebedev@ips.ac.ru

Received May 26, 2021

A zero-dimensional steady-state simulation of microwave discharge in water vapor at atmospheric and reduced pressures and a constant gas temperature has been carried out. A model of a continuous stirring reactor is used. A joint solution of the balance equations for neutral and charged plasma components, the Boltzmann equation for plasma electrons, and the equation for the stationary distribution of the microwave field in a volume filled with plasma is carried out. The dependences of various parameters of the discharge (the magnitude of the microwave field, the concentrations of all components) on the input specific power W_V are obtained. It is shown that at reduced pressure the magnitude of the microwave field in the plasma is significantly lower, and the electron concentration is higher than at atmospheric pressure at the same applied specific power. At atmospheric pressure the water plasma is electronegative, and quasi-neutrality is maintained by the negative OH^- ion in the range of the considered W_V values. Transition from electronegative to electropositive plasma occurs at pressure of 30 Torr and applied specific power of 60–70 kW/cm^3.

Keywords: microwave discharge in water, kinetic processes in plasma.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-3-5-10

REFERENCES

1. P. J. Bruggeman and C. Leys, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 053001 (2009).
2. S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 253001 (2012).
3. I. Adamovich, S. D. Baalrud, A. Bogaerts et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 323001 (2017).
4. Yu. A. Lebedev, Plasma Phys. Rep. **43**, 676 (2017).
5. M. A. Malik, A. Ghaffar, and S. A. Malik, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 82 (2001).
6. J. Foster, Phys. Plasmas **24**, 055501 (2017).
7. F. Rezaei, P. Vanraes, A. Nikiforov et al., Materials **12**, 2751 (2019).
8. Y. Hattori, S. Mukasa, S. Nomura et al., J. of Appl. Phys. **107**, 063305 (2010).
9. Y. Hattori, S. Mukasa, H. Toyota et al., Surface & Coatings Technology **206**, 2140 (2012).
10. T. Ishijima, H. Sugiura, I. R. Saito et al., Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 015010 (2010).
11. S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa et al., Applied Physics Express **1**, 046002 (2008).
12. Helena Oi Lun Li, Jun Kang, Kuniko Urashima et al., J. Inst. Electrostat. Jpn. **37**, 22 (2013).
13. Wei Tian, Kunhide Tachibana, and Mark J Kushner, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 055202 (2014).
14. N. Takeuchi N., Y. Ishii, and K. Yasuoka, Plasma Sources Sci. Technol. **21**, 015006 (2012).
15. L. Tong, Excerpt from the Proceedings of the 2013 COMSOL Conference in Boston (https://www.comsol.ru/paper/simulation-of-the-plasma-generated-in-a-gas-bubble-15649).
16. S. Avtaeva, A. General, and V. Kel'man, J. Phys. D: Applied Physics **43**, 315201 (2010).
17. F. Rehman, J. H. Lozano-Parada, and W. B. Zimmerman, Int. J. Hydr. Energy **37**, 17678 (2012).
18. https://fr.lxcat.net/solvers
19. Y. Itikawa and N. Mason, J. Phys. And Chem. Ref. Data. **34**, 1 (2005).
20. COMSOL Multiphysics. https://comsol.com/chemical-reactionengineering