

**Разложение CO_2 в тлеющем разряде
(аналитический обзор)***Ю. А. Лебедев, В. А. Шахатов*

Приведен аналитический обзор результатов экспериментальных и теоретических исследований разложения углекислого газа в тлеющих разрядах. Из сравнительного анализа литературных данных предпринята попытка определить параметры разряда, при которых обеспечиваются максимальные значения степени разложения углекислого газа и энергетическая эффективность для конкретного устройства. Максимальные значения степени разложения сухого углекислого газа 40 % и энергетической эффективности 32 % достигаются в разрядных устройствах при силе тока от 10 до 100 мА, удельной мощности от 0,2 до 3,6 Вт/см, приходящейся на единицу длины положительного столба, при средних (50–60 Торр) и атмосферном давлении в дозвуковом протоке газа с объёмным расходом 300 см³/с. Перспективными могут быть разрядные устройства, в которых для утилизации углекислого газа применяется импульсно-периодический (в диапазоне от нескольких десятых долей до нескольких десятков кГц) тлеющий разряд атмосферного давления.

Ключевые слова: тлеющий разряд, углекислый газ, диссоциация.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-4-323-342

Введение

Интерес к исследованиям газовых разрядов в чистом CO_2 и смесях, содержащих CO_2 , обусловлен необходимостью решения широкого круга задач, представляющих интерес для металлургии, для разработки и оптимизации (газоразрядных и электрионизационных) устройств CO_2 -лазеров и высокоинтенсивных источников света, в физике атмосферы, в аэрокосмических приложениях, при решении экологических проблем.

Растущие потребности современного общества в энергии значительно увеличили потребление углеродосодержащего ископаемого топлива [1–3]. Выбросы CO_2 в результате сжигания ископаемого топлива (угля, природного газа и нефти) в энергетике и транспорте негативно влияют на жизнедеятельность человека, в частности ведут к проявлению «парникового эффекта».

Принято считать, что «парниковый эффект» обуславливает глобальное изменение климата, ко-

торое включает увеличение средней годовой температуры, вызывающей таяние ледников, и повышение уровня Мирового океана [2, 3]. Углекислый газ CO_2 является одним из «парниковых» газов (водяной пар H_2O , метан CH_4 , закись азота N_2O и озон O_3). Вклад CO_2 в «парниковый эффект» лежит в диапазоне от 9 % до 26 % и больше, чем соответствующие вклады от метана CH_4 (4–9 %), закиси азота N_2O и озона O_3 (3–7 %). Его вклад уступает лишь соответствующему вкладу от водяного пара H_2O (36–72 %).

Актуальной проблемой, решаемой многими исследователями, является проблема уменьшения эмиссии CO_2 .

Одно из возможных решений проблемы уменьшения эмиссии CO_2 состоит в разработке экологических возобновляемых источников энергии в гелиоэнергетики, ветроэнергетики, гидроэнергетики и т. д. [4, 5]. Существенным недостатком возобновляемых источников энергии являются перебои в электроснабжении, возникающие в результате сезонных изменений в природе. Это обуславливает необходимость в усовершенствовании технологий энергосбережения. Они основываются на методах преобразования излишков электрической энергии, полученных с помощью возобновляемых источников энергии, например, в синтез-газ. Он удобен с точки зрения хранения, промышленного применения и транспортировки [6].

Лебедев Юрий Анатольевич, гл.н.с., д.ф.-м.н.

E-mail: lebedev@ips.ac.ru

Шахатов Вячеслав Анатольевич, в.н.с., д.ф.-м.н.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Российской академии наук.

Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 29.

Статья поступила в редакцию 02 августа 2022 г.

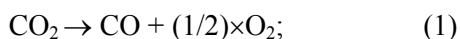
© Лебедев Ю. А., Шахатов В. А., 2022

Для сокращения выбросов CO_2 в атмосферу предложен процесс, в котором выделенный углекислый газ из промышленных процессов хранится в различных формах (например, в геологических, океанических и минеральных хранилищах).

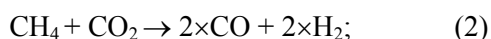
Утилизация CO_2 тесно связана с проблемой использования CO_2 в качестве исходного сырья для промышленного производства полезных продуктов (промышленное производство синтетического топлива (синтез-газа $\text{CO}+\text{H}_2$, метана CH_4 и др.) и химических продуктов (метанола CH_3OH , муравьиной кислоты HCOOH и т. д.)) [7–13].

Из всевозможных газофазных химических реакций утилизации CO_2 с образованием CO хорошо исследованными являются реакции термического разложения углекислого газа в процессах [14, 15]:

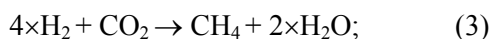
– термолитиза CO_2



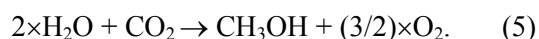
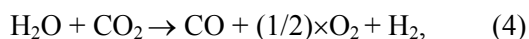
– риформинга CH_4 с CO_2



– гидрирования H_2 с CO_2



– искусственного фотосинтеза



В последнее время возрос интерес к разложению углекислого газа в низкотемпературной плазме различных газовых разрядов [14–17].

Степень разложения углекислого газа $\alpha(\%)$ и энергетическая эффективность устройства $\eta(\%)$ для его разложения в смеси газов при наличии химических реакций. Параметры $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ являются важными характеристиками устройства, необходимыми при определении экономической рентабельности создаваемых технологий по утилизации CO_2 . Степень разложения углекислого газа $\alpha(\%)$ и энергетическая эффективность устройства $\eta(\%)$ определяются, преимущественно, механизмом разложения CO_2 и величиной удельной энергии, приходящейся на одну молекулу CO_2 , поступающую в реактор устройства.

Степень разложения CO_2 определяется на основе выражения [14, 15]:

$$\alpha(\%) = \frac{G_m(\text{вх}) - G_m(\text{вых})}{G_m(\text{вх})} \times 100\%. \quad (6)$$

Здесь $G_m(\text{вх})$ и $G_m(\text{вых})$ – массовые расходы CO_2 на входе и выходе, соответственно, из реактора (грамм/с).

Энергетическая эффективность устройства прямо пропорциональна произведению значения степени разложения CO_2 на величину отношения энергии разрыва связи CO_2 к удельной энергии, приходящейся на одну молекулу CO_2 [14, 15]. Метод и выражение для расчёта значения энергетической эффективности устройства определяются механизмом разложения CO_2 и удельной энергией, приходящейся на молекулу CO_2 .

Хорошо разработан метод расчета энергетической эффективности при термическом разложении CO_2 . Для сохранения продуктов разложения CO_2 , выходящих из реактора, необходимо исключить влияние обратных реакций, ведущих к снижению концентрации продуктов. Эта проблема решается с помощью закалки продуктов разложения CO_2 . Закалка состоит в быстром снижении поступательной температуры продуктов разложения CO_2 на выходе из реактора до значений, при которых такие реакции невозможны или протекают медленно.

Энергия разрыва связи молекулы CO_2 (результатирующий тепловой эффект/энтальпия реакций при стандартных условиях) обозначается $\Delta H_{298, \text{ккал}}^0$ [18]. Она приводится в единицах ккал и рассчитывается согласно закону Гесса [19]. Для удобства вычислений значения результирующей энтальпии реакций при стандартных условиях $\Delta H_{298, \text{эВ}}^0$ и энергии разрыва связей выражают в единицах эВ/молекула.

Удельное энергопотребление устройства есть подводимая энергия, приходящаяся на единицу реакционного объёма. Часто вместо выражения «удельное энергопотребление» используется выражение «удельные затраты энергии». Удельные затраты энергии $E_V^{\text{Дж}}$ ($\text{Дж}/\text{см}^3$) определяются выражением:

$$E_V^{\text{Дж}} = \frac{W}{G_r(\text{вх})}. \quad (7)$$

Здесь W – мощность, подводимая от источника энергии в реактор (Вт). $G_r(\text{вх})$ – объёмный расход газа на входе в реактор.

Удельное энергопотребление устройства удобно приводить в виде удельной энергии $E_{\text{частица}}^{\text{Дж}}$, приходящейся на одну молекулу CO_2 , поступающую в реактор. В единицах $\text{Дж}/\text{частица}$ значение $E_{\text{частица}}^{\text{Дж}}$ определяется посредством отношения из-

меряемой в эксперименте подводимой в реактор мощности W (Вт) к числу молекул углекислого газа, поступающих в объём реактора:

$$E_{\text{частица}}^{\text{Дж}} = \frac{W}{G_r(\text{вх}) \times n(\text{вх})}. \quad (8)$$

Здесь $n(\text{вх})$ – числовая концентрация молекул CO_2 на входе в реактор. Поскольку в каждой реакции число атомов, составляющих вещество i -го сорта остается постоянным (закон сохранения массы вещества), то справедливо соотношение:

$$G_r(\text{вх}) \times n(\text{вх}) = G_{\text{ст}} \times n_{\text{ст}}(\text{вх}). \quad (9)$$

Здесь $n_{\text{ст}}(\text{вх})$ и $G_{\text{ст}}$ являются числовой концентрацией молекул и объемным расходом CO_2 при стандартных условиях. $G_{\text{ст}}$ является регулируемым параметром в эксперименте. Значение концентрации $n_{\text{ст}}(\text{вх})$ при стандартных условиях определяется соотношением:

$$n_{\text{ст}}(\text{вх}) = \frac{N_A}{V_A}, \text{ частиц/см}^3. \quad (10)$$

Здесь N_A – постоянная Авогадро. Она определяет число молекул CO_2 в одном моле. N_A равняется $6,022 \times 10^{23}$ (частиц/моль). Величина V_A обозначает объём, который занимает 1 моль углекислого газа при стандартных условиях. Данный объём выражается в единицах л/моль и равняется 24,45. Следует заметить, что его величина приведена для стандартных условий, которые установлены до 1982 г.: значение стандартного давления равняется $101\,325 \text{ Па} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$; поступательная температура составляет 298,15 К. Данные температура и давление отличаются от рекомендованных после 1982 г. международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в качестве стандартных: стандартное давление для газов, жидкостей и твёрдых тел, равно 10^5 Па (100 кПа, 1 бар); стандартная температура для газов, равна 273,15 К (0°C , 32°F).

Выражение для расчёта удельного энергопотребления $E_{\text{частица}}^{\text{эВ}}$ в единицах эВ/частица принимает следующий вид:

$$E_{\text{частица}}^{\text{эВ}} = \frac{W \times V_A}{G_{\text{ст}} \times N_A}. \quad (11)$$

Соотношение для определения энергетической эффективности устройства $\eta(\%)$ имеет вид:

$$\eta(\%) = \alpha(\%) \times \frac{\Delta H_{298, \text{эВ}}^{\circ}}{E_{\text{частица}}^{\text{эВ}}}. \quad (12)$$

Хотя данное выражение широко используется при сравнении процесса разложения в разных газовых разрядах, нужно отметить, что абсолютная величина энергетической эффективности $\eta(\%)$ связана с конкретным механизмом разложения молекул CO_2 через используемое значение энтальпии процесса, который может отличаться в разных устройствах. Поскольку механизм разложения молекул CO_2 в разных устройствах, как правило не известен, представляется, что более полезной величиной при сравнении эффективности различных устройств являются энергетические затраты (энергозатраты) на разложение одной молекул CO_2 [14–17].

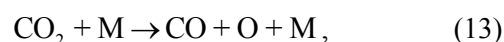
Механизмы и характеристики устройства при термическом разложении углекислого газа. Механизмы разложения CO_2 хорошо исследованы для случая термического распада молекулы CO_2 . При рассмотрении механизмов разложения углекислого газа CO_2 важное значение имеют понятия активной и активированной молекулы [20].

Активной молекулой считается молекула, энергия возбуждения которой достаточна для самопроизвольного (спонтанного) распада.

Активированной молекулой является молекула, в которой на разрываемой связи (на координате реакции распада молекулы) сосредоточена энергия, достаточная для реакции разложения. Состояния активированной молекулы называются также активированными состояниями.

Работы [20–26] посвящены исследованию механизма термического разложения CO_2 в диапазоне температур от 2500 до 11 000 К.

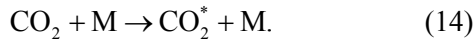
При термическом разложении CO_2



внутренние степени свободы молекулы CO_2 находятся в равновесии с собственными поступательными степенями свободы и с соответствующими степенями свободы частиц газовой фазы М. При значениях $k_B \times T_g$ (k_B – постоянная Больцмана, T_g – поступательная температура газа), много меньших энергии разрыва связи ОС-О (теплого эффекта/энтальпии реакции (13) при стандартных условиях $\Delta H_{298, \text{эВ}}^{\circ}$ ($i = \text{CO}_2$) = 5,51 эВ), мономолекулярный распад CO_2 происходит при столкновении диссоциирующей молекулы с другой частицей газовой фазы М. Реакция (13) протекает в две стадии, разделенные во времени.

На первой стадии (на стадии активации) происходит переход молекулы CO_2 из неактивного

состояния в активное при её взаимодействии с частицей М:

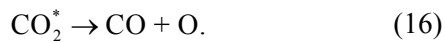


Активация молекулы CO_2 обусловлена, преимущественно, колебательным механизмом (КМ). Реакция мономолекулярного распада CO_2 инициируется столкновениями между молекулами $\text{CO}_2(v_1 v_2^{1/2} v_3)$, возбужденными на колебательные состояния $(v_1 v_2^{1/2} v_3)$, например, ассиметричной моды молекулы $(00^0 v_3)$, и продуктами химических реакций (CO , O , O_2 и т. д.).

Длительность τ_A стадии активации молекулы CO_2 определяется максимальным значением характерного времени данных процессов и прямых реакций. Значение τ_A много больше, чем среднее время τ_c между столкновениями частиц в газовой фазе:

$$\tau_A \gg \tau_c. \quad (15)$$

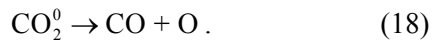
На второй стадии активная молекула CO_2^* испытывает спонтанный распад вследствие внутримолекулярного движения атомов:



Данную стадию при детальном описании представляют в виде двух последовательных переходов: обратимого перехода с образованием активированной молекулы CO_2^0



и необратимого перехода с образованием продуктов распада активированной молекулы



Среднее время жизни активной молекулы τ^* меньше, чем время τ_A активации молекулы CO_2 , но оно заметно больше среднего времени τ_c между столкновениями частиц в газовой фазе:

$$\tau_A > \tau^* \gg \tau_c. \quad (19)$$

Время распада активированной молекулы τ^0 по порядку величины сопоставимо со временем τ_c и много меньше, чем τ_A и τ^* :

$$\tau_A > \tau^* \gg \tau_c \approx \tau^0. \quad (20)$$

Отношение τ^0/τ^* равно вероятности сосредоточения на координате реакции энергии, доста-

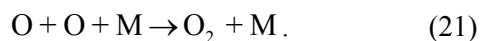
точной для реакции распада молекулы CO_2 . При термическом распаде молекулы CO_2 вероятность очень мала $\tau^0/\tau^* \leq 10^{-3}$ [20, 21]. Энергия возбуждения при активации молекулы сосредоточена на разрываемой связи ОС-О.

Согласно модели [22], на стадии активации CO_2 посредством КМ образуются колебательно-возбужденные молекулы $\text{CO}_2(v_1 v_2^{1/2} v_3)$ с энергией сопоставимой или большей, чем энергетический порог $\approx 5,2-5,4$ эВ, соответствующий пересечению потенциальных поверхностей основного синглетного $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ и связанного триплетного электронно-возбужденного 3B_2 состояний. Триплетное состояние имеет диссоциационный предел $\text{CO}(^1\Sigma) + \text{O}(^3P)$. Энергия диссоциации состояния 3B_2 составляет 1,4 эВ. Образование молекул на колебательных уровнях возбужденного триплетного электронного состояния 3B_2 происходит в результате спинозапрещенного неадиабатического перехода $\tilde{X}^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3B_2$ молекулы CO_2 из состояния $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ в состояние 3B_2 . Энергетический порог, отвечающий пересечению потенциальных поверхностей несколько меньше, чем энергия разрыва связи ОС-О ($\approx 5,51$ эВ). Активными становятся возбужденные молекулы $\text{CO}_2(v_1 v_2^{1/2} v_3)$ с колебательной энергией $E(00^0 v_3 > 21)$ достаточной для преодоления энергетического барьера 0,1–0,3 эВ (т. е. большей, чем энергия разрыва связи $E(00^0 v_3) \geq \Delta H_{298,3\text{В}}^0(\text{ОС-О}) = 5,51$ эВ), который определяется разностью энергий связи ОС-О и пересечения потенциальных поверхностей. На стадии образования активированной молекулы CO_2^0 энергия возбуждения состояния 3B_2 , равная или больше, чем 5,51 эВ, сосредотачивается на разрыве связи ОС-О. Распад активированной молекулы CO_2^0 завершается образованием молекулы оксида углерода $\text{CO}(^1\Sigma)$ и атома кислорода $\text{O}(^3P)$ в основных электронных состояниях.

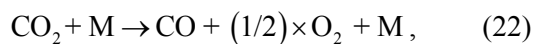
В [23–25] показано, что с повышением температуры ($T \geq 3000-4000$ К) увеличивается вероятность распада молекулы CO_2 через связанное электронно-возбужденное синглетное состояние 1B_2 , энергия диссоциации которого составляет 1,7 эВ. Состояния $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ и 1B_2 имеют общий диссоциационный предел $\text{CO}(^1\Sigma) + \text{O}(^1D)$. На стадии активации молекулы CO_2 посредством столкновений колебательно-возбужденных молекул $\text{CO}_2(v_1 v_2^{1/2} v_3)$ образуется молекула CO_2^* на высо-

ких колебательных уровнях с энергией равной или большей, чем $\approx 7,2$ эВ. Вследствие внутримолекулярного обмена энергией между атомами при образовании активированной молекулы CO_2^0 энергия возбуждения состояния сосредотачивается на разрыве связи ОС-О. В отличие от триплетного состояния $^3\text{B}_2$, переход из основного состояния $\tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+$ в синглетное состояние $^1\text{B}_2$ является спинопозволенным. Он инициируется столкновениями молекул $\text{CO}_2(v_1v_2^{1/2}v_3)$, например, на высоких колебательных состояниях (00^0v_3) ассиметричной моды и подчиняется правилам отбора для оптических разрешенных переходов [27]. Распад молекулы CO_2 сопровождается с образованием молекулы $\text{CO}(^1\Sigma)$ в основном состоянии и атомов кислорода $\text{O}(^1\text{D})$ в возбужденном метастабильном состоянии. Наличие данного канала диссоциации молекулы CO_2 подтверждается экспериментальными результатами [26], в которой за фронтом ударной волны обнаружено образование атомов $\text{O}(^1\text{D})$ и наблюдалось излучение для оптического разрешенного перехода $^1\text{B}_2 \rightarrow \tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+$.

При определении значений $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ предполагается, что распад молекулы углекислого газа в реакции (13) происходит с образованием промежуточного электронно-возбужденного триплетного состояния $^3\text{B}_2$. При закалке продуктов реакции разложения CO_2 молекулярный кислород O_2 образуется в реакции рекомбинации с участием трёх частиц



Тепловой эффект $\Delta H_{298,3\text{B}}^0(\text{O}_2)$ реакции разложения O_2 составляет 5,16 эВ/молек при 298,15 К [18]. Согласно закону Гесса [19], энергия разрыва $\Delta H_{298,3\text{B}}^0(\text{OС-O})$ связи ОС-О результирующей реакции



составляет 2,9 эВ/молек при 298,15 К. Соотношение для определения величины $\eta(\%)$ имеет вид:

$$\eta(\%) = \alpha(\%) \times \frac{2,9}{E_{\text{частица}}^{\text{эВ}}}. \quad (23)$$

При разложении CO_2 в условиях равновесного распределения энергии по поступательным и внутренним степеням свободы молекул и атомов в газовой фазе параметры $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ зависят от удельной энергии $E_{\text{частица}}^{\text{эВ}}$ и поступательной тем-

пературы газа. Потенциально интересной для промышленного производства СО является углекислотный (сухой) риформинг метана CH_4 (реакция 2) с использованием катализаторов. Значения $\alpha_{\text{ц}}(\%)$ и $\eta_{\text{ц}}(\%)$, рассчитанные в [14] для процессов термического разложения чистого CO_2 и углекислотного риформинга CH_4 , могут рассматриваться в качестве целевых показателей для опытных образцов устройств утилизации CO_2 .

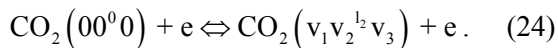
Разложение CO_2 может быть произведено электрохимическим [14, 15, 28–34], фототермохимическим [14, 15, 35–39], фотохимическим [14, 15, 35, 37, 40, 41], биохимическим [14, 15, 42–45], каталитическим [14, 15, 31, 32, 46–52] и плазмохимическим [14–17, 53–56] методами. Особое место занимает метод плазмохимического разложения CO_2 с помощью слабоионизованной низкотемпературной плазмы газовых разрядов и гибридные методы с одновременным использованием плазмы и каталитических/фотокаталитических материалов [14–17].

Механизмы разложения углекислого газа в слабоионизованной низкотемпературной плазме.

Распределение энергии по поступательным и внутренним степеням свободы заряженных и нейтральных частиц (электронов, молекул, атомов, ионов) в плазме является неравновесным. В результате столкновений электронов с нейтральными и заряженными частицами в плазме накапливаются в больших количествах частиц в метастабильных состояниях. Реакции в плазме с участием частиц в метастабильных состояниях, обуславливающие разложение CO_2 , характеризуются энергией активации много меньшей, чем соответствующая величина реакции термического разложения CO_2 . Это существенно снижает энергозатраты на разложение молекулы CO_2 .

Работы [14–17, 53–57] (см. также цитированную здесь литературу) посвящены исследованию механизмов разложения углекислого газа в газовых разрядах в отсутствие равновесия между поступательными и внутренними степенями свободы частиц газовой фазы. Распад молекулы CO_2 в основном электронном состоянии $\tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+$ в газовом разряде происходит в отсутствие равновесия между поступательными и внутренними степенями свободы частиц газовой фазы, преимущественно, посредством трех следующих механизмов: распада молекулы CO_2 через колебательный континуум; диссоциации молекулы CO_2 через возбуждение электронных состояний молекулы; третий механизм диссоциации молекулы CO_2 в газовом разряде является комбинацией двух первых механизмов; распад однократно ионизованного иона молекулы CO_2 в результате диссоциативной рекомбинации.

В первом механизме, в разложении молекулы углекислого газа важную роль играют процессы колебательно-колебательного (VV-) и колебательно-поступательного (VT-) энергообмена между колебательно-возбужденными молекулами $\text{CO}_2(v_1v_2^{1/2}v_3)$ в основном электронном состоянии $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ и между молекулами $\text{CO}_2(v_1v_2^{1/2}v_3)$ и продуктами разложения молекулы CO_2 в слабоионизированной низкотемпературной плазме. Неупругие столкновения электронов с молекулами CO_2 обуславливают возбуждение её колебательных уровней $(v_1v_2^{1/2}v_3)$. Данный механизм преобладает при условиях, в которых доля энергии, теряемая электронами в неупругих столкновениях с молекулами CO_2 , расходуется на возбуждение колебательных степеней свободы молекулы CO_2 в основном электронном состоянии $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$. На стадии активации молекул CO_2 , обмен энергией между электронами и колебательными степенями свободы молекулы CO_2 приводит к возбуждению, главным образом, низких колебательных уровней, например, ассиметричной моды колебаний молекулы CO_2 :



Возбуждение более высоких колебательных уровней ассиметричной моды колебаний молекулы CO_2 , в основном обусловлено столкновениями между колебательно-возбужденными молекулами $\text{CO}_2(v_1v_2^{1/2}v_3)$. Распад колебательно-возбужденных молекул $\text{CO}_2(v_1v_2^{1/2}v_3)$ через образование промежуточных состояний 3B_2 и 1B_2 происходит подобно тому, как это описано выше при термическом распаде молекулы CO_2 для случаев неадиабатического перехода $\tilde{X}^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3B_2$ и разрешенного по спине $\tilde{X}^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1B_2$ переходов.

Во втором механизме распад молекулы CO_2 случается через возбуждение (связанных или неустойчивых) электронных состояний электронным ударом. Данный механизм преобладает при условиях, при которых доля энергии, теряемая электронами в неупругих столкновениях с молекулами CO_2 , расходуется, главным образом, на возбуждение электронной степени свободы молекулы CO_2 . На стадии активации молекулы CO_2 неупругие столкновения электронов с колебательно-возбужденными молекулами $\text{CO}_2(v_1v_2^{1/2}v_3)$ в основном состоянии обуславливают возбуждение данного связанного/неустойчивого электронного состояния.

В случае неустойчивого состояния, активированная, таким образом молекула, распадается на молекулы и атомы, которые могут находиться в электронно-возбужденных состояниях.

В случае связанного состояния, распад возбужденной молекулы происходит при условии, если молекула в результате столкновений с электронами осуществляет переход на ту часть кривой потенциальной энергии возбужденного состояния, которая лежит выше предела диссоциации, соответствующего непрерывному спектру положительных собственных значений энергии данного возбужденного состояния.

Оба случая описываются процессами и реакциями, которые определяют механизм диссоциативного возбуждения электронных состояний молекулы CO_2 .

Характерной особенностью плазмохимического метода является компактность разрабатываемых устройств и их малая материалоемкость. Разложение CO_2 в тлеющем разряде, в сверхвысокочастотном (СВЧ) разряде, в барьерном разряде и т. д. – до конца не изучено и интенсивно исследуется. Определение параметров $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ разрядных устройств связано с разработкой моделей, описывающих разложение углекислого газа в слабоионизированной низкотемпературной плазме. Построение моделей далеко от завершения.

Данная работа является продолжением работ [16, 17], которые посвящены аналитическим обзорам исследований разложения углекислого газа в СВЧ и барьерном разрядах. Цель работы заключается в определении на основе имеющихся литературных данных о внешних регулируемых параметрах конкретного устройства, использующего тлеющий разряд, при которых обеспечиваются максимальные степень разложения углекислого газа и энергетическая эффективность устройства при минимальных энергозатратах. Обзор не претендует на полноту и задачей было показать основные тенденции развития исследований тлеющего разряда и в разработке разрядных устройств на его основе для разложения углекислого газа.

Параметры и конструкции разрядных устройств на основе тлеющего разряда для разложения углекислого газа

Исследования условий и механизмов разложения углекислого газа CO_2 в тлеющем разряде в дозвуковом потоке газа подробно обсуждались в обзорах [54, 58–61] и приведены в оригинальных работах [62–71].

В исследованиях использовались разрядные устройства различной конструкции для инициации

и поддержания тлеющего разряда (см. таблицу). Основными составляющими для всех разрядных устройств являются (см. рис. 1): плазмохимический реактор; высоковольтный источник питания, который обеспечивает инициацию и поддержание тлеющего разряда в реакторе; балластное сопротивление, ограничивающее разрядный ток в реакторе; устройство для модуляции высокого напряжения на электродах реактора (непрерывный

режим, или однократный режим, или режим частых посылок импульсов высокого напряжения); газовакуумная система. Устройства отличаются геометрией и размерами плазмохимических реакторов, способом ввода (конструкцией инжектора) углекислого газа в реактор; структурой течения плазмообразующего газа в реакторе, характеристиками источников питания и модуляторов высокого напряжения на электродах.

Таблица

Параметры разрядных устройств на основе тлеющего разряда для разложения углекислого газа

Характеристики разрядного устройства (методы и средства исследований)	Диапазон измерения параметров газового разряда	Ссылка
тлеющий разряд, непрерывный, газ – CO ₂ , (манометрический метод)	$p \leq 1$ Торр, $\alpha(\%) \ll 1\%$	[58, 62]
тлеющий разряд, непрерывный, газ – CO ₂ , (термопарный метод, манометрический метод)	$p = 30\text{--}100$ Торр, $T = 1000\text{--}1530$ К, $\alpha(\%) = 40\%$ и $\eta(\%) = 18\%$ (сухой CO ₂), $\alpha(\%) = 9\%$ и $\eta(\%) = 0,2\%$ (влажный CO ₂)	[58, 63]
тлеющий разряд, непрерывный, трубка (стеклянная) $R = 1,25$ см, газ – CO ₂ , (манометрический метод)	$U \leq 6$ кВ, $I = 0,6\text{--}100$ мА, $p = 0,3\text{--}4$ Торр, $\tau_T = 1\text{--}12$ с, $T = 300$ К, $E/n = 30\text{--}100$ Тд	[54, 64]
импульсно – периодический тлеющий разряд, непрерывный, однократный режим или режим частых посылок импульсов (на частоте f_T от 10^{-3} до $0,7$ кГц), трубка ($R = 0,5\text{--}2$ см, кварцевое/молибденовое стекло), газ – CO ₂ , (спектроскопия испускания, зондовые методы, микроволновая интерферометрия, масс-спектроскопия, газовый анализ, термопарный метод, манометрический метод)	$U \leq 10$ кВ, $I = 5\text{--}100$ мА, $p = 0,7\text{--}10$ Торр, $G_r = 0,05\text{--}0,5$ см ³ /с, $W_L = (0,2\text{--}2,4) \times 10^{-3}$ кВт/см, $\tau_T = 10^{-6}\text{--}0,1$ с, $T = 400\text{--}1010$ К, $\alpha(\%) \leq 60\%$, $n = 10^{16}\text{--}10^{17}$ см ⁻³ , $E/n = 40\text{--}150$ Тд, $n_e = 3 \times 10^8\text{--}4 \times 10^{10}$ см ⁻³	[59]
тлеющий разряд, непрерывный, трубка (стеклянная) $R = 0,5$ см, газовые смеси – (CO ₂ :N ₂ :He = 2:20:78 и CO ₂ :N ₂ :He = 10:10:80), (диодно-лазерная абсорбционная спектроскопия)	$I = 5\text{--}25$ мА, $p = 15,5$ Торр, $G_r = 1,4 \times 10^4$ см ³ /с, $T_1 = T_2 = T = 300\text{--}460$ К, $T_3 = 1600\text{--}2850$ К	[65]
тлеющий разряд, непрерывный, трубка (оксида бериллия) $R = 0,1$ см, газовая смесь – (CO ₂ :N ₂ :He = 1:1:8), (диодно-лазерная абсорбционная спектроскопия)	$I = 9$ мА, $p = 60$ Торр, $T_1 = T_2 = T = 530$ К, $T_3 = 2040$ К	[61, 66]
тлеющий разряд, непрерывный, трубка (стеклянная) $R = 0,95$ см, газовая смесь – (CO ₂ :N ₂ :He = 3:38:59), (диодно-лазерная абсорбционная спектроскопия)	$I = 30\text{--}100$ мА, $G_r = 14$ см ³ /с, $p = 15\text{--}75$ Торр, $E/n = 40\text{--}46$ Тд, $W_L = (3,4\text{--}19) \times 10^{-3}$ кВт/см, $T_1 = T_2 = T = 360\text{--}600$ К, $T_3 = 1850\text{--}2900$ К, $\alpha(\%) = 3\text{--}10\%$	[67]
тлеющий разряд, непрерывный, соосные трубки $R = 2,25$ см и $R = 0,5$ см (кварцевые), газ – CO ₂ , (газовая хроматография)	$U \leq 30$ кВ, $p \approx 760$ Тор, $I = 20\text{--}30$ мА, $G_r = 17\text{--}50$ см ³ /с, $T = 2500$ К, $\alpha(\%) = 2\text{--}12\%$, $\eta(\%) = 22\text{--}32,5\%$	[68]

Окончание таблицы

Характеристики разрядного устройства (методы и средства исследований)	Диапазон измерения параметров газового разряда	Ссылка
импульсно-периодический тлеющий разряд, непрерывный, однократный режим или режим частых посылок импульсов (на частоте f_T от 19 до 60 кГц), трубка (стеклянная) $R \approx 2$ см, газ – CO_2 , (термопарный метод, газовый анализ)	$U_{\max} = 40$ кВ, $p \approx 760$ Торр, $G_r = 17\text{--}300$ см ³ /с, $\alpha(\%) = 1,2\text{--}4,6$ %, $\eta(\%) = 15\text{--}64$ %	[69]

Примечание: p – статическое давление газа в реакторе; T – поступательная температура газа; $\alpha(\%)$ – степень разложения CO_2 ; $\eta(\%)$ – энергетическая эффективность разрядного устройства для разложения CO_2 ; U – выходное напряжение источника питания тлеющего разряда; U_{\max} – максимальное выходное напряжение источника питания тлеющего разряда в импульсе; I – сила тока тлеющего разряда; G_r – объёмный расход плазмообразующего газа; W_L – удельная мощность, приходящаяся на единицу длины положительного столба тлеющего разряда; τ_T – длительность/время пребывания газа в зоне тлеющего разряда; n – концентрация частиц в плазме; E/n – приведенная напряженность электрического поля в тлеющем разряде; f_T – частота следования импульсов высоковольтного напряжения; n_e – числовая концентрация электронов в тлеющем разряде; T_1 , T_2 и T_3 – колебательные температуры, соответствующие функции распределения по колебательным уровням энергии симметричной, деформационной (изгибной) и ассиметричной мод колебаний молекулы CO_2 в основном электронном состоянии.

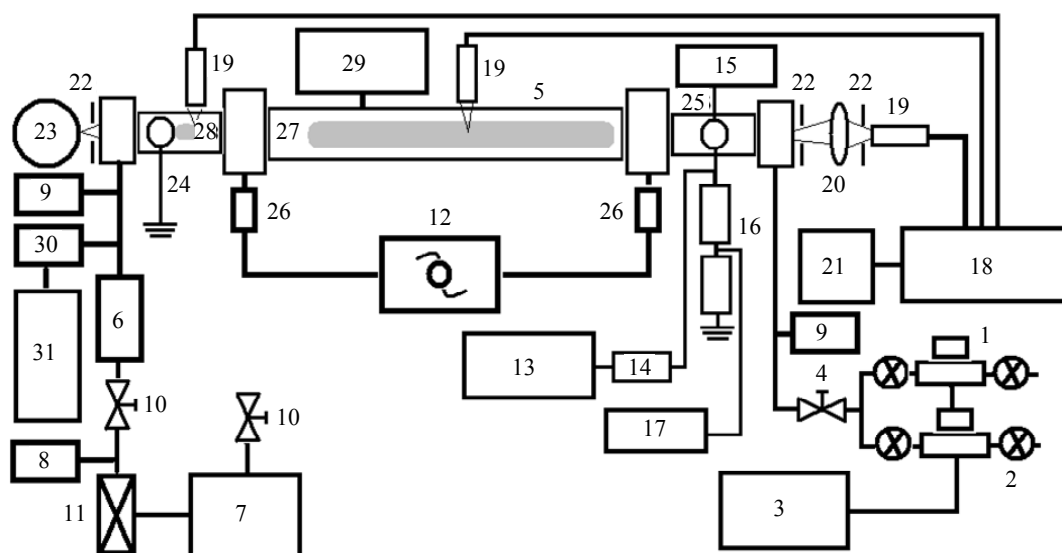


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследований разложения углекислого в проточном тлеющем разряде: 1 – регулятор расхода газа; 2 – газовый вентиль; 3 – блок питания и управления регулятора расхода газа; 4 – дозирующий кран; 5 – газоразрядная кювета; 6 – балластный объем; 7 – форвакуумный насос; 8 и 9 – измерительная система полного давления; 10 – вакуумный кран; 11 – азотная ловушка; 12 – система водяного охлаждения; 13 – источник питания тлеющего разряда; 14 – балластное сопротивление; 15 – электростатический киловольтметр; 16 – высоковольтный делитель напряжения; 17 – вольтметр; 18 – эмиссионный спектрометр; 19 – оптическое волокно; 20 – кварцевая линза; 21 – персональный компьютер; 22 – диафрагма; 23 – эталонные источники света; 24 – анод; 25 – катод; 26 – термопара; 27 – положительный столб разряда; 28 – приэлектродная область разряда; 29 – масс-спектрометр; 30 – пробоотборник; 31 – ИК-спектрометр

Разрядные устройства низкого и среднего давления. В исследованиях разложения CO_2 при низких давлениях ($p \leq 10$ Торр) [59] применялись высоковольтный источник питания (с выходным напряжением $U \leq 10$ кВ) и модулятор высокого напряжения на электродах с частотой повторения f_T от 1 Гц до 70 Гц при длительности тока разряда (активной фазы разряда) τ_T от 1 мкс до 100 мс (длительность нарастания импульса от 0,1 до 0,9 амплитудного значения тока I не превышало 1–

3 мкс). Удельная мощность W_L , приходящаяся на единицу длины положительного столба (ПС) тлеющего разряда, изменялась от 0,2 до 2,4 Вт/см.

Проточный плазмохимический реактор являлся трубкой, выполненной из различных материалов (молибденовое или кварцевое стекло) с внутренним радиусом R от 0,5 до 2 см и длиной L от 10 см до 60 см. Объёмный расход газа G_r составлял 0,05–0,5 см³/сек при изменении давления от 0,7 Торр до 10 Торр. Electroды были вынесены в

боковые отростки трубки для исключения влияния приэлектродных слоев на результаты измерений степени разложения углекислого газа $\alpha(\%)$ в ПС тлеющего разряда. Чтобы выяснить влияние на разложение CO_2 вследствие диффузии частиц из приэлектродных областей, для реактора предусматривалось изменение длины ПС.

В работах [58, 62, 63] приведены результаты исследований разложения CO_2 при низких [58, 62] ($p \leq 1$ Торр) и средних [58, 63] ($p = 30\text{--}100$ Торр) давлениях. Более широкий диапазон изменения величины W_L при сравнении с результатами её определения в [59] получен в [70], в которой удельная мощность W_L изменялась до 3,6 Вт/см.

Для исследования разложения углекислого газа в тлеющем разряде использовались различные методы диагностики [59–61, 72–74]: спектроскопия испускания от ближнего ультрафиолетового до ближнего инфракрасного диапазона длин волн и зондовые методы; микроволновая интерферометрия; масс-спектроскопия и газовый анализ; термопарный метод; манометрический метод; метод Фурье-спектроскопии; метод диодно-лазерной абсорбционной спектроскопии; метод пассивной визуализации в видимом диапазоне длин волн испускания плазмы.

Зондовые методы и микроволновая интерферометрия применялись для измерений функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), концентрации электронов n_e и приведенной напряженности электрического поля E/n (n – концентрации тяжелых частиц плазмообразующего газа) в ПС тлеющего разряда.

ФРЭЭ в ПС тлеющего разряда в углекислом газе CO_2 исследовалась зондовыми методами при $r = 2$ мм рт. ст., плотности тока $j = 0,6\text{--}12$ мА/см² ($I = 5\text{--}100$ мА), концентрации электронов $n_e = (0,3\text{--}6) \times 10^9$ см⁻³ и поступательной температуре газа $T = 370\text{--}780$ К [54, 59]. Установлено, что ФРЭЭ является неравновесной и отличается от максвелловской функции. Газ в ПС является слабоионизованным.

Таким образом, разложение углекислого газа в разрядных устройствах, в которых используется тлеющий разряд при низких давлениях, происходит в неравновесных условиях.

Для определения значения E/n привлекались данные о концентрации частиц n ($= 10^{16}\text{--}10^{17}$ см⁻³) в ПС, полученные на основе соотношения измеренных в тлеющем разряде в CO_2 температуры газа T и давления p в приближении идеального газа (уравнения Клапейрона–Менделеева) [59].

В [59] установлено, что температура газа на оси T и стенки T_w газоразрядной трубки, измеренные термопарным методом и определенные по спектрам испускания молекулы оксида углерода

CO (по полосам системы Ангстрема), находились в диапазонах от 400 К до 1010 К и от 300 К до 355 К, соответственно, при увеличении удельной мощности W_L , приходящейся на единицу длины ПС, от 0,2 до 2,4 Вт/см. Более широкий диапазон значений T получен в работе [70]: газовая температура, определенная по спектрам испускания молекулы CO (по полосам системы Ангстрема) увеличивалась от 400 К до 1530 К с ростом W_L до 3,6 Вт/см. В диапазоне средних давлений от 30 до 100 Торр температура газа, измеренная термопарным методом, изменялась от 1000 К до 1500 К [58, 62, 63].

В [71] выполнены исследования явления теплопередачи газа в послесвечении импульсного тлеющего разряда при низких давлениях в чистом CO_2 и в смеси $\text{CO}_2\text{--N}_2$ (длительность активной фазы газового разряда – импульса тока $\tau_T = 5$ мс, длительность паузы газового разряда 150 мс, сила тока 20–50 мА, $p = 1\text{--}5$ Торр).

Исследование выполнено в рамках урвневой модели нулевой размерности, позволяющей в самосогласованной постановке решать уравнение, описывающее явление теплопередачи, кинетические уравнения для концентраций колебательно-возбужденных молекул CO_2 и однородное уравнение для ФРЭЭ в приближении двухчленного разложения по сферическим гармоникам. Решение системы уравнений находилось в изобарическом приближении при невысокой степени диссоциации углекислого газа $\alpha(\%) \leq 11$ %. Уравнения для концентраций колебательно-возбужденных молекул CO_2 решались с учетом ухода колебательно-возбужденных молекул из разрядного объема вследствие диффузии с последующей дезактивацией на стенках трубки. При описании явления теплопередачи и процессов с участием колебательно-возбужденных молекул использовался квазистационарный метод диффузионной кинетики – метод равнодоступной поверхности [75, 76]. Общими предположениями, на которых основывается метод равнодоступной поверхности, являются следующие [75, 76]:

- перенос частиц ко всем участкам поверхности реактора определяется процессом диффузией;
- перенос диффузией частиц, приближенно, не зависит от протекания процессов и реакций на стенке реактора.

В модели диффузионной кинетики процессов и реакций принимаются во внимание две предельные области – кинетическая и диффузионная области [75, 76]. Кинетика процессов с участием колебательно-возбужденных молекул рассматривалась в кинетической области. Источники тепловыделения в уравнении теплопроводности включали передачу энергии в поступательные степени свободы частиц газа в результате процессов:

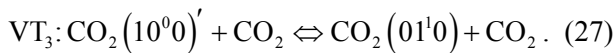
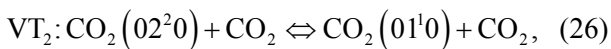
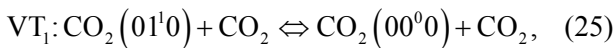
– колебательно-колебательного обмена (V-V) энергией между колебательно-возбужденными молекулами CO₂;

– колебательно-поступательного (V-T) обмена энергии при столкновении колебательно-возбужденных молекул CO₂ с невозбужденными молекулами CO₂;

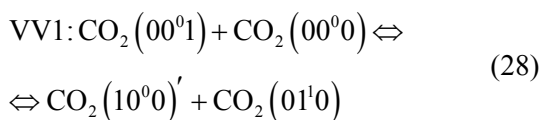
– дезактивации колебательно-возбужденных молекул CO₂ на стенке трубки.

Результаты расчетов температуры удовлетворительно согласовались с результатами измерений охлаждения газа от 700 К до 400 К, выполненных с помощью метода Фурье-спектроскопии поглощения в инфракрасном диапазоне длин волн с временным разрешением [77, 78].

В результате исследований механизма нагрева плазмы в чистом CO₂, инициируемой источником питания, работающего в однократном режиме (I = 50 мА, p = 5 Торр, длительность импульса тока в газовом разряде τ_T = 5 мс, длительность паузы газового разряда 150 мс) [77, 78] установлено, что на ранних временах послесвечения газового разряда (< 1 мс) в скорость изменения температуры газа заметный вклад дают следующие процессы



Здесь (10⁰⁰)' является колебательным уровнем, который относится к колебательному уровню нижней (10⁰⁰ + 02⁰⁰)' диады Ферми, возникающего в результате межмодового взаимодействия уровней (10⁰⁰) и (02⁰⁰) молекулы CO₂ вследствие резонанса Ферми. Процессы V-T энергообмена между молекулами CO₂ (25–27) составляют 80 % от суммарной скорости изменения газовой температуры. Вкладом в скорость изменения температуры нерезонансного V-V энергообмена между молекулами CO₂



можно пренебречь. Убыль колебательно – возбужденных молекул CO₂ из разрядного объема в результате диффузии с последующей дезактивацией на стенках трубки



даёт до 18 % от суммарной скорости изменения газовой температуры.

На поздней стадии (≥ 1 мс) вклад процесса (29) в скорость изменения температуры возрастает и становится соизмеримым со вкладом процессов V-T энергообмена между молекулами CO₂ (25–27).

Таким образом, в результате исследований механизма нагрева плазмы в чистом CO₂, инициируемой источником питания, работающего в импульсно-периодическом режиме (I = 20 мА, p = 1 Торр, τ_T = 5 мс, длительность паузы газового разряда 150 мс, E/n ~ 63 Тд, 1 Тд = 10⁻¹⁷ В×см²) установлено, что при низких давлениях (≤ 1 Торр) процесс убыли колебательно-возбужденных молекул CO₂ из разрядного объема в результате диффузии с последующей дезактивацией на стенках трубки определяет скорость изменения газовой температуры на поздней стадии (≥ 1 мс). Он даёт до 90 % от суммарной скорости изменения газовой температуры. Оставшаяся доля 10 % определяется передачей энергии в поступательные степени свободы частиц газа в результате колебательно-колебательного обмена (V-V) энергией между колебательно-возбужденными молекулами CO₂ и в поступательные степени свободы частиц газа в результате колебательно-поступательного (V-T) обмена энергии при столкновении колебательно-возбужденных молекул CO₂ с невозбужденными молекулами CO₂.

Значения температуры газа, измеренные различными методами [58, 59, 62, 63, 70] в тлеющем разряде при низких и средних давлениях, находятся в удовлетворительном согласии. Температура газа в условиях тлеющего разряда [58, 59, 62, 63, 70] не превышает 1530 К.

В [59] установлено, что измеренные зависимости E/n от R×n не описываются едиными кривыми. Они зависят от плотности тока. При плотности тока j = 10 мА/см² значение E/n уменьшается от 90 Тд до 52 Тд с ростом R×n от 2×10¹⁶ до 13×10¹⁶ см⁻². При меньшей плотности тока j = 3,9 мА/см² величина E/n принимает более низкие значения и лежит в диапазоне 82–42 Тд с изменением R×n от 2×10¹⁶ до 14×10¹⁶ см⁻². При дальнейшем уменьшении плотности тока до 1,3 мА/см² измеренные значения E/n охватывают более широкий диапазон изменения от 150 Тд до 35 Тд с изменением R×n от 0,5×10¹⁶ до 13×10¹⁶ см⁻². Максимальные значения E/n от 90 Тд до 70 Тд в диапазоне изменения 4×10¹⁶–14×10¹⁶ см⁻² получаются при самых низких значениях плотности тока 0,26 мА/см². Установленная зависимость E/n от j объясняется неравновесными процессами и реакциями в тлеющем разряде. Показано, что в тлеющем разряде для исследованных значений ФРЭЭ в установленном диапазоне значений E/n = 40–70 Тд заметная доля энергии электронов при столкновениях с молекулами CO₂ расходуется преимуще-

ственно на диссоциативное возбуждение молекулы CO_2 .

Таким образом, данные результаты свидетельствуют о неприменимости приближённых критериев подобия для тлеющего разряда постоянного тока и о том, что в разложении углекислого газа в диапазоне значений $E/N = 40\text{--}70$ Тд заметную роль играет реакция диссоциативного возбуждения углекислого газа [59, 79]. Это необходимо принимать во внимание при конструировании и оптимизации эксплуатационных характеристик $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ разрядных устройств для утилизации углекислого газа.

Метод спектроскопии испускания применялся для определения спектрального состава излучения, концентраций продуктов разложения CO_2 в основном и возбужденных состояниях в ПС тлеющего разряда и в послесвечении [59].

Спектральный состав испускания ПС тлеющего разряда в CO_2 при низких давлениях $p = 1\text{--}4$ Торр (плотности тока $j = 1\text{--}10$ mA/cm^2 и скорости течения газа $\sim 10\text{--}70$ cm/s) [59] состоял из полос, относящихся к следующим системам молекулы оксида углерода CO [61, 80]: система Ангстрема ($412,36\text{--}662,03$ nm , $\text{B}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{A}^1\Pi$), система Асунди ($574,91\text{--}859,2$ nm , $\text{a}^3\Sigma^+ \rightarrow \text{a}^3\Pi$), третья положительная система ($283,31\text{--}382,51$ nm , $\text{b}^3\Sigma^+ \rightarrow \text{a}^3\Pi$), четвертая положительная система ($200,6\text{--}280$ nm , $\text{A}^1\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+$), система «3А» ($229,5\text{--}271,13$ nm , $\text{c}^3\Pi \rightarrow \text{a}^3\Pi$), система Камерона ($199\text{--}257,5$ nm , $\text{a}^3\Pi \rightarrow \text{X}^1\Sigma^+$), система триплетных полос ($444\text{--}646,5$ nm , $\text{d}^3\Delta \rightarrow \text{a}^3\Pi$).

В ближнем инфракрасном диапазоне длин волн присутствовали сильной интенсивности линии атомов кислорода $\text{O}(3p^5P \rightarrow 3s^5S)$ ($777,2$ nm), $\text{O}(3p^3P \rightarrow 3s^3S)$ ($844,7$ nm) [59]. Дополнительно наблюдались полосы слабой интенсивности первой отрицательной системы ($200,31\text{--}315,3$ nm , $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$) иона оксида углерода CO^+ [80]. Не обнаружены атомные линии $\text{O}(^1D \rightarrow ^3P)$ и $\text{O}(^1S \rightarrow ^1D)$, излучаемые метастабильными частицами. Излучение молекулы CO_2 или её иона CO_2^+ также не было обнаружено. В области $\lambda > 390$ nm наблюдался квазинепрерывный спектр. Он может быть неоднозначно отнесен к системе $\text{CO}_2(^1B_2 \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$ молекулы диоксида углерода CO_2 и к полосам системы Свана ($436,52\text{--}667,73$ nm , $\text{d}^3\Pi_g \rightarrow \text{a}^3\Pi_u$) молекулы углерода C_2 .

Таким образом, спектр испускания тлеющего разряда состоит из большого числа отдельных и спектрально-перекрывающихся электронно-колебательно-вращательных линий нейтральных молекул и линий нейтральных атомов, которые можно использовать для невозмущающей диагностики параметров разрядного устройства при оптимизации

его эксплуатационных характеристик. Результаты спектроскопических исследований указывают на эффективное разложение молекулы CO_2 и низкую степень ионизации частиц в тлеющем разряде в диапазоне низких и средних давлений, что подтверждается результатами измерений концентрации электронов и частиц (атомов и молекул) плазмообразующего газа в основном и возбужденных состояниях [59].

Значения концентрации электронов n_e , измеренные в [59], увеличивались от 3×10^8 до 4×10^{10} cm^{-3} с ростом E/N от 40 Тд до 150 Тд при изменении E от 8 до 70 В/см.

Результаты измерений концентраций молекул диоксида углерода [$\text{CO}_2(X^1\Sigma_g^+)$], оксида углерода [$\text{CO}(X^1\Sigma^+)$] и кислорода [$\text{O}_2(X^3\Sigma_u^-)$] в основных электронных состояниях [59] показали, что: значения [$\text{CO}_2(X^1\Sigma_g^+)$] и [$\text{CO}(X^1\Sigma^+)$] соизмеримы и изменялись в диапазонах $3 \times 10^{15}\text{--}4 \times 10^{16}$ cm^{-3} и $2 \times 10^{15}\text{--}1,3 \times 10^{16}$ cm^{-3} , соответственно; концентрации [$\text{CO}_2(X^1\Sigma_g^+)$] и [$\text{CO}(X^1\Sigma^+)$] больше, чем концентрация [$\text{O}_2(X^3\Sigma_u^-)$], которая лежала в диапазоне $10^{15}\text{--}5 \times 10^{15}$ cm^{-3} . Концентрация атомов кислорода в основном состоянии [$\text{O}(^3P)$] находилась в диапазоне $1,2 \times 10^{14}\text{--}1,6 \times 10^{15}$ cm^{-3} и была меньше, чем концентрации [$\text{CO}_2(X^1\Sigma_g^+)$] и [$\text{CO}(X^1\Sigma^+)$]. Концентрации молекул оксида углерода [$\text{CO}(a^3\Pi)$] и атомов кислорода [$\text{O}(^1S)$] в метастабильных состояниях не превышали 10^{11} cm^{-3} . Концентрация атомов кислорода $\text{O}(^1D)$ в метастабильном состоянии была меньше, чем 10^{10} cm^{-3} . Её значение не превышало концентрации [$\text{CO}(a^3\Pi)$] и [$\text{O}(^1S)$]. С учетом полученных концентраций оценочная верхняя граница степени разложения молекулы CO_2 в тлеющем разряде в диапазоне низких и средних давлений в зависимости от условий не превышает 60 %. Эти данные находятся в удовлетворительном согласии с результатами работ [54, 58, 59, 62, 63], полученные методами газового анализа, масс-спектроскопии и манометрическим методом.

При измерениях $\alpha(\%)$, в [58, 62, 63] учитывалось, что пары воды заметно влияют на разложение углекислого газа CO_2 . Опыты проводились с хорошо высушенным CO_2 и с влажным CO_2 .

В тлеющем разряде при давлениях $p \leq 1$ Торр не было обнаружено заметного разложения CO_2 [58, 62]. При средних давлениях p в диапазоне $\approx 30\text{--}100$ Торр [58, 63] измеренная в тлеющем разряде степень диссоциации $\alpha(\%)$ сухого CO_2 на CO и O_2 составляла до 40 %, влажного CO_2 – до 9 %. Установлено, что при увеличении давления величина $\alpha(\%)$ возрастала, проходила через плавный максимум ($\approx 50\text{--}60$ Торр) и спадала. С увеличением плотности тока значение $\alpha(\%)$ монотонно уве-

личивалось. Подобная зависимость $\alpha(\%)$ обнаружена от величины объёмного расхода G_r углекислого газа в [58, 63]. Для сухого CO_2 существует значение G_r , выше которого α уменьшалась. Во влажном CO_2 степень диссоциации непрерывно незначительно возрастала с величиной G_r .

Максимальное значение $\eta(\%) \approx 18\%$ разрядного устройства для разложения углекислого газа получено для сухого CO_2 [58]. Для влажного CO_2 максимальное значение η было меньше и составляло $\eta(\%) \approx 0,2\%$.

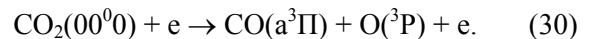
Результаты измерений степени разложения углекислого газа [58, 62, 63] подтверждаются результатами исследований разложения углекислого газа в тлеющем разряде при низких давлениях, приведенными в [54, 59]: измеренные значения степени диссоциации CO_2 от времени пребывания газа в объеме ($\tau_T \leq 3$ сек), занимаемой плазмой, не превышали $\alpha(\%) \leq 20\%$ при силе тока $I = 10$ мА; с увеличением силы тока степень диссоциации увеличивалась и $\alpha(\%) \leq 25\%$ при значении тока 20 мА; при токе 70 мА, значение принимало максимальные значения и $\alpha(\%) \leq 60\%$. Полученные в [54, 58, 59, 62, 63] значения $\eta(\%)$ и $\alpha(\%)$ в тлеющем разряде соответствовали значениям $\eta_{\text{ц}}(\%)$ и $\alpha_{\text{ц}}(\%)$, которые получают при термическом разложении CO_2 при поступательной температуре газа от 2800 К до 3100 К (от 50 % до 75 %) [14–17]. Эти значения температур заметно больше соответствующих температур ($T = 1000\text{--}1530$ К), измеренных в ПС тлеющего разряда [58, 59, 62, 63, 70].

Таким образом, при разработке и оптимизации значений $\eta(\%)$ и $\alpha(\%)$ разрядного устройства необходимо исключить содержание паров воды в исходном углекислом газе и учитывать их зависимость от давления, силы тока и объёмного расхода газа (геометрии и размеров реактора, поля течения и времени пребывания газа в реакторе, длительности разряда и т. д.). Установленная зависимость $\eta(\%)$ и $\alpha(\%)$ от параметров разрядного устройства определяется механизмами разложения CO_2 . Результаты, полученные в работах [54, 58, 59, 62, 63, 71], свидетельствуют о том, что механизмы, доминирующие в разложении CO_2 в тлеющем разряде, отличаются от термического. Разложение CO_2 происходит в неравновесных условиях. В механизме разложения молекулы CO_2 наряду с реакцией диссоциативного возбуждения молекулы заметную роль играют реакции с участием нейтральных частиц плазмы в долгоживущих (основных и метастабильных) состояниях [59].

В [64] определены порог, сечение и константа скорости разложения молекулы CO_2 электронным ударом в ПС тлеющего разряда постоянного тока при низких давлениях.

Газовый разряд инициировался помощью высоковольтного источника питания с выходным напряжением $U (\leq 6$ кВ). Эксперименты выполнены в диапазоне силы тока $I = 0,6\text{--}100$ мА. Реактор состоял из стеклянной трубки с радиусом $R = 1,25$ см. Разряд создавался между полым катодом и аксиально подвижным анодом. Электроды (катод и анод) изготавливались из тантала. Анод перекрывал поперечное сечение трубки. Изменение протяженности ПС позволило определить значение приведенного (по давлению p) электрического поля E/p на оси трубки в ПС. Измеренные значения E/p изменялись в диапазоне от 11 до $32 \text{ В} \times \text{см}^{-1} \times (\text{мм.рт.ст.})^{-1}$ ($E/n = 30\text{--}100$ Тд). Газовый разряд поддерживался в реакторе без протока газа ($M_g \approx 0$). Параметры тлеющего разряда изменялись через 15–20 секунд при подаче в реактор исходной порции CO_2 . Поэтому измерения выполнялись в диапазоне 1–12 сек при очередной подаче в реактор CO_2 .

Измерение степени и константы скорости разложения CO_2 выполнены манометрическим методом. Предполагалась, что разложение молекулы углекислого газа происходит в результате диссоциативного возбуждения CO_2 в столкновениях с электронами, которое протекает с образованием нейтральных компонент газовой фазы молекулы оксида углерода CO в метастабильном состоянии $a^3\Pi$ и атомов кислорода O в основном электронном состоянии:



Порог реакции полагался равным 6,1 эВ. Определенное сечение реакции диссоциации молекулы CO_2 увеличивалось до максимума $3,5 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ при 6,9 эВ, а затем быстро уменьшалось с увеличением энергий электронов. Измеренные значения констант скоростей диссоциации лежали в диапазоне от $6,3 \times 10^{-11}\text{--}3 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \times \text{сек}$ ($E/n = 30\text{--}100$ Тд).

Результаты [64] указывают на то, что для значений $E/n \approx (5\text{--}7) \times 10^{-16} \text{ В} \times \text{см}^2$ заметная доля энергии электронов идёт на возбуждение электронных состояний молекулы CO_2 . Разложение углекислого газа определяется реакцией диссоциативного возбуждения молекулы CO_2 . Результаты работы [64] согласуются с теми, что получены в работах [58, 59, 62, 63, 71].

Таким образом, исследования механизма разложения CO_2 в ПС тлеющего разряда в диапазоне высоких значений приведенной напряженности электрического поля $E/n \geq 55 \times 10^{-16} \text{ В} \times \text{см}^2$ свидетельствуют о том, что диссоциация CO_2 происходит в результате диссоциативного возбуждения молекулы CO_2 электронным ударом. Это подтверждается результатами расчетов, выполненных в [57].

Поскольку реакция диссоциативного возбуждения молекулы CO_2 характеризуется высоким порогом по отношению порогом процессов колебательного возбуждения молекулы, то при оптимизации эксплуатационных характеристик $\eta(\%)$ и $\alpha(\%)$ предпочтительно разрабатывать разрядные устройства с параметром $E/n \leq 40$ Тд. При данных значениях E/n в ПС тлеющего разряда, в разложение молекулы CO_2 прямым электронным ударом, соизмеримый/преобладающий вклад могут давать вторичные реакции, например, с участием молекул CO_2 , возбужденных в колебательное состояние ассиметричной моды (00^0v_3).

Работы [61, 65–67, 81–83] посвящены исследованиям колебательного возбуждения молекул углекислого газа в ПС тлеющего разряда при средних давлениях в чистом CO_2 и смесях, содержащих CO_2 . Отметим, что исследования в [61, 65–67] выполнены для условий тлеющего разряда, при которых обеспечиваются минимальные значения степени разложения углекислого газа. Результаты этих работ являются важными с точки зрения оценки максимально возможных значений температур, соответствующих поступательным и колебательным степеням свободы молекулы CO_2 в различных газовых разрядах в широком диапазоне давлений. Поскольку в стационарных газовых разрядах поступательная температура не превышает колебательную температуру первого колебательного уровня, которая соответствует функции распределения по колебательным уровням молекул в основном электронном состоянии.

Спектроскопические исследования, выполненные в [81–83], показывают, что числовые концентрации колебательно-возбужденных молекул в ПС тлеющего разряда в CO_2 для условий в работе [59], соответствующие симметричной, деформационной и ассиметричной мод CO_2 невелики. Колебательные температуры T_1 , T_2 и T_3 , соответствующие симметричной, деформационной и ассиметричной мод CO_2 меньше, чем 1000–1500 К.

В [65] приведены результаты исследований методом диодно-лазерной абсорбционной спектроскопии (в диапазоне волновых чисел 2150–2350 cm^{-1}) функции распределения по колебательным уровням (ФРКУ) энергии, которые соответствуют симметричной, деформационной и ассиметричной мод молекулы углекислого газа CO_2 в основном электронном состоянии в ПС тлеющего разряда.

Тлеющий разряд постоянного тока создавался в охлаждаемой трубке радиусом 0,5 см. Температура стенки трубки T_w поддерживалась постоянной и равной 260 К. Протяженность объема, занимаемого плазмой, составляла 10 см. Измерения спектров поглощения выполнены в протоке раз-

личных газовых смесей ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 2:20:78$ и $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 10:10:80$) в диапазоне силы тока от 5 мА до 25 мА и давления 15,5 Торр. Объемный расход газа задавался $1,4 \times 10^4$ $\text{cm}^3/\text{сек}$, чтобы обеспечить минимальные значения степени разложения углекислого газа.

Установлено, что ангармоничность колебаний молекулы CO_2 играет важную роль в релаксации ФРКУ молекулы CO_2 в результате столкновительного энергообмена между возбужденными молекулами. Измеренные ФРКУ (для колебательных состояний от 00^0_1 до 00^0_9) ассиметричной моды молекулы CO_2 удовлетворительно описываются распределением Треанора в ПС тлеющего разряда. Полученные значения колебательной температуры T_3 и поступательной температуры газа равнялись 2250 К и 408 К (± 10 К), соответственно, для смеси ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 10:10:80$) при значениях силы тока 25 мА и давлении 15,5 Торр. С уменьшением содержания в смеси ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 2:20:78$) углекислого газа приводило к увеличению значения $T_3 = 2850$ К и уменьшению температуры $T = 350$ К.

Измеренные ФРКУ симметричной ($10^0_0 + 02^0_0$ и $11^1_0 + 03^1_0$) и деформационной (01^1_0 , 02^2_0 и 03^3_0) мод молекулы CO_2 удовлетворительно аппроксимировались больцмановскими распределениями в ПС тлеющего разряда в смеси ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 10:10:80$). Значения колебательных температур симметричной T_1 и деформационной T_2 мод молекулы CO_2 в газовом разряде совпадали. Экспериментальные результаты объясняются межмодовым взаимодействием (симметричной и деформационной мод) молекулы CO_2 вследствие резонанса Ферми. Величины T_1 и T_2 заметно меньше, чем величина колебательной температуры ассиметричной моды молекулы CO_2 и близки к измеренной величине поступательной температуре газа: $T_1 = T_2 = 457$ К при 25 мА и $T_1 = T_2 = 323$ К при 5 мА. Установлено, что с ростом силы тока (5–25 мА) в смеси ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 10:10:80$) при давлении 15,5 Торр: температура газа возрастала от 300 К до 457 К; колебательные температуры симметричной T_1 и деформационной T_2 мод молекулы CO_2 лежали в диапазоне 322–457 К; колебательная температура ассиметричной моды молекулы CO_2 увеличивалась от 1600 К до 2200 К.

В [61, 66] приведены результаты исследований методом диодно-лазерной абсорбционной спектроскопии функций распределения по вращательным (ФРВУ) и колебательным уровням энергии, соответствующих различным модам молекулы углекислого газа CO_2 в основном электронном состоянии в активной среде малогабаритного волноводного CO_2 лазера.

Плазмохимический реактор представлял собой капилляр (радиусом $R = 0,1$ см), выполненный

из оксида бериллия. Разряд поддерживался при давлении 60 Торр и силе тока 9 мА в газовой смеси ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 1:1:8$).

Установлено, что ФРВУ молекулы CO_2 для колебательных состояний (01^10 , 00^02 , 01^12 и 01^13) удовлетворительно описываются больцмановским распределением с одинаковой вращательной температурой T_R , равной $530 (\pm 10 \text{ K})$. Очевидно, что в рассматриваемых условиях в результате вращательно – поступательной релаксации устанавливается динамическое равновесие между поступательными и вращательными степенями свободы молекулы CO_2 : вращательная температура T_R совпадает с поступательной температурой газа. Измеренные ФРКУ молекулы CO_2 подчинялись больцмановским распределениям (при $v_3 \leq 4$). Они характеризовались двумя колебательными температурами: распределения заселенностей по колебательным состояниям (00^01-00^06), (01^10-01^15), (02^00-02^03), (02^20-02^23), (10^00-00^03), (03^10 и 03^11), (03^30 и 03^31) и (11^10 и 11^11), у которых изменяется номер уровня v_3 ассиметричной моды молекулы CO_2 , имели единую колебательную температуру, равную $T_3 = 2040 (\pm 20 \text{ K})$; распределения заселенностей по колебательным состояниям (02^00 , 02^20 , 10^00 , 03^10 , 03^30 , 11^10), (00^01 , 01^11 , 02^01 , 02^21 , 10^01 , 03^11 , 03^31 , 11^11), (00^02 , 01^12 , 02^02 , 02^22 , 10^02), (00^03 , 01^13 , 02^03 , 02^23 , 10^03) и (00^05 и 01^15), у которых изменялись номера уровней симметричной v_1 и деформационной v_2 мод молекулы CO_2 , соответствовала колебательная температура по величине близкой к поступательной температуре и равной $T_{1,2} = 520 (\pm 10 \text{ K})$. Высокая точность измерений позволило определить перенаселение для уровней с $v_3 > 4$ по отношению к больцмановскому распределению [61, 66]. Авторы объясняют этот результат ангармоничностью колебаний молекулы CO_2 . Значение T_3 определено по наклонам зависимостей $v_3 \leq 4$.

В [67] приведены результаты измерений температур, соответствующих поступательным, колебательным и вращательным степеням свободы молекулы CO_2 , и концентрации молекул оксида углерода CO в газовом разряде CO_2 -лазера.

Плазмохимический реактор разрядного устройства CO_2 -лазера представлял собой стеклянную трубку радиусом $R = 0,95 \text{ см}$. Газовая смесь ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 3:38:59$) вводилась в реактор посредством четырех сопел (с диаметром 6,5 мм), которые симметрично расположены по периметру боковой поверхности разрядной трубки. Объемный расход газовой смеси G_r равнялся $13,89 \text{ см}^3/\text{сек}$. Перед каждым соплом находился штырь, который служил в качестве анода. Два кольцевых катода располагались на расстоянии 20 см от анодов. Время пребывания плазмообра-

зующего газа в объеме, занимаемом газовым разрядом, составляло $\tau_T = 1,5 \text{ мс}$. Удельная мощность W_v , подводимая в единицу объема реактора, лежала в диапазоне от 3 до $20 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-3}$. Давление варьировалось от 15 Торр до 75 Торр при токах разряда от 30 до 100 мА. Измеренные значения приведенного электрического поля E/n в зависимости от удельной мощности, подводимой в реактор, изменялись не монотонно. Полученная зависимость характеризовалась плавным максимумом: в диапазоне значений от $3,4 \text{ Вт}/\text{см}^3$ до $14,3 \text{ Вт}/\text{см}^3$ E/n возрастала от 40 Тд до 46 Тд; при значениях удельной мощности больше, чем $14,3 \text{ Вт}/\text{см}^3$, E/n плавно уменьшалось от 46 Тд до 44 Тд.

Измерения температур, соответствующих поступательным, колебательным и вращательным степеням свободы молекулы CO_2 выполнены методом диодно-лазерной абсорбционной спектроскопии.

Измеренные значения поступательной температуры газа T_g и колебательные температуры T_1 и T_2 , соответствующие симметричной и деформационной модам молекулы CO_2 , совпадали в пределах погрешности измерений и монотонно увеличивались от 360 К до 600 К при изменении тока от 30 мА до 100 мА. Колебательная температура T_3 , соответствующая ассиметричной моде молекулы CO_2 , оказалась заметно больше, чем T_1 и T_2 . Значение T_3 монотонно увеличивалось с ростом тока: с ростом тока от 50 до 100 мА измеренные значения лежали в диапазоне 2100 К до 2500 К при давлении 75 Торр; при уменьшении давления 56,25 Торр значения колебательной температуры получены в более широком диапазоне силы тока 30–100 мА и изменялись от 1850 К до 2700 К; при минимальном давлении 37,5 Торр в диапазоне силы тока 30–100 мА колебательная температура увеличивалась от 1950 К до 2900 К.

Зависимости колебательной температуры T_3 , соответствующей ассиметричной моде молекулы CO_2 , от удельной мощности, подводимой в реактор, подобной той, что получена для зависимости температуры T_3 от силы тока. При давлении 75,01 Торр температура T_3 увеличивается от 2100 К до 2500 К с ростом удельной мощности W_v от $13 \text{ Вт}/\text{см}^3$ до $19 \text{ Вт}/\text{см}^3$. С уменьшением давления 56,25 Торр данные для температуры T_3 получены в более широком диапазоне изменения удельной мощности: температура монотонно растёт от 1850 К до 2720 К в диапазоне изменения удельной мощности $6 \text{ Вт}/\text{см}^3$ до $16 \text{ Вт}/\text{см}^3$. Максимальные значения температуры T_3 соответствуют значениям давления 15 Торр и 37,5 Торр. Измеренные значения давления изменялись в диапазоне 1950–2870 К с увеличением удельной мощности $4,2 \text{ Вт}/\text{см}^3$ до $11,9 \text{ Вт}/\text{см}^3$ (при 37,5 Торр). При ми-

нимальной удельной мощности $3,6 \text{ Вт/см}^3$ температура T_3 составляла 2800 К.

Степень диссоциации молекулы CO_2 линейно зависела от силы тока: значение $\alpha(\%)$ монотонно увеличивалось от 3 % до 10 % с ростом тока от 30 мА до 100 мА.

Таким образом, для температур, характеризующих функции распределения энергии по поступательным и колебательным степеням свободы молекулы CO_2 в ПС тлеющего разряда справедлива следующая иерархия температур [61, 65–67]:

$$T = T_R \approx T_1 \approx T_2 < T_3.$$

Следует ожидать, что величина колебательной температуры T_3 в различных газовых разрядах не превышает, приблизительно, 3000 К [61, 65–67, 81, 82]. При разработке разрядных устройств с $E/n \leq 40 \text{ Тд}$, необходимо учитывать, что заметная доля энергии электронов при столкновениях с молекулами CO_2 расходуется на её колебательное возбуждение. В разложение углекислого газа существенный вклад будут давать (вторичные) процессы ступенчатого колебательного возбуждения ассиметричной моды колебаний молекулы CO_2 с более низкими энергетическими порогами по отношению соответствующему порогу реакции диссоциативного возбуждения молекулы CO_2 . В этой связи особый интерес представляют результаты исследований разложения углекислого газа в тлеющем разряде атмосферного давления [68, 69], которые характеризуются более низкими значениями приведенного электрического поля E/n , чем соответствующие значения при низких и средних давлениях.

Разрядные устройства атмосферного давления. В [68] исследовалось разложение углекислого газа в проточном тлеющем разряде атмосферного давления.

Газовый разряд инициировался и поддерживался с помощью высоковольтного источника питания, напряжение которого регулировалось вплоть до 30 кВ. Сила тока изменялась в диапазоне от 20 до 30 мА. Балластное сопротивление составляло 300 кОм. Для обеспечения протока углекислого газа использовался регулятор объёмного расхода газа ($G_r = 17\text{--}50 \text{ см}^3/\text{сек}$).

Продукты разложения углекислого газа O_2 и CO анализировались методом газовой хроматографии. Степень диссоциации CO_2 определялась из анализа содержания O_2 и CO .

Поиск максимальных значений $\eta(\%)$ и $\alpha(\%)$ выполнен в ряде экспериментов (1–3) с введением отдельных изменений в основную конструкцию реактора и газовакуумной системы подачи и от качки газа.

В эксперименте (1) использовалась основная конструкция плазмохимического реактора. Реак-

тор состоял из двух соосных кварцевых трубок: наружной кварцевой трубки длиной 30 см с внутренним радиусом 2,25 см; внутренней кварцевой трубки радиусом 0,5 см и длиной 10 см. Углекислый газ поступал в реактор через внутреннюю трубку. На оси внутренней трубки располагался штырь радиусом 0,25 с регулируемой длиной (до 7,8 см). Штырь являлся катодом. На конце внутренней трубки с помощью трёх металлических штырей крепилась пластина, которая служила катодом. Пластина имела отверстие, обеспечивающее поддержание тлеющего разряда в протоке газа. Размер отверстия совпадал с соответствующим размером внутренней трубки. Катод и анод изготавливались из нержавеющей стали, которая устойчива к нагреву и коррозии, и с вольфрамовым наконечником на катоде. В эксперименте расстояние между катодом и анодом равнялось 1,8 см.

В эксперименте (2) в реакторе использовалась форсунка, которая имела восемь отверстий, ориентированных таким образом, чтобы газовые потоки, вводимые через отверстия, направлялись к вольфрамовому наконечнику катода. Газовые потоки перемешивались за счёт наличия в потоках тангенциальной составляющей. Это приводило к турбулентному режиму течения газа в окрестности катода. Предполагалось, что усовершенствование базовой конструкции реактора позволит повысить $\eta(\%)$ и $\alpha(\%)$ вследствие:

- замедления осевой скорости потока газа и увеличения времени пребывания молекул газа в газовой;
- пропуска большей части углекислого газа через объём, который занимает газовый разряд;
- снижения температуры газа за счёт наличия турбулентности потока газа;
- охлаждения катода и повышения значения подводимой мощности в реактор.

В экспериментах (1) и (2) объёмный расход газа G_r составлял $50 \text{ см}^3/\text{сек}$.

В эксперименте (3) тлеющий разряд создавался в узкой керамической трубке, которая помещалась заподлицо во внутреннюю кварцевую трубку. Керамическая трубка имела отверстие с внутренним радиусом 0,25 см, через которое заподлицо вставлялся штырь. На внешней поверхности штыря сделана винтообразная канавка, через которую углекислый газ поступал в объём, занимаемый газовым разрядом. Объёмный расход газа G_r составлял $16,67 \text{ см}^3/\text{сек}$. Расстояние между вольфрамовым наконечником катода и анодной пластиной определяло протяжённость объёма, занимаемого плазмой, и составляло 2,2 см. Предполагалось, что в подобной конструкции реактора:

- поступающий газ полностью будет протекать через объём, занимаемой газовым разрядом;

– будет обеспечиваться эффективное охлаждение катода, которое позволит повысить подводимую в реактор мощность.

В [68] разработана модель, описывающая структуру течения и температуру газа в реакторе. В результате расчетов показано, что время пребывания газа в разрядной области в экспериментах (1), (2) и (3) составляло 10 мс, 13 мс и 50 мс, соответственно. Согласно расчетам, температура газа равнялась 2500 К на оси газового разряда.

Установлено, что в экспериментах (1) и (2) степень диссоциации углекислого газа составила $\alpha(\%) = 3,5\text{--}5\%$ при расстоянии между катодом и анодом 1,8 см. Энергетическая эффективность разрядного устройства для разложения углекислого η лежал в диапазоне 30–32,5 %. Значения $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ слабо зависели от силы тока. В эксперименте (2), с увеличением междуэлектродного расстояния от 1,8 до 2,2 см и силы тока от 20 мА до 30 мА, значение α заметно возростала от 5 % до 8,5 %.

Максимальные значения $\alpha(\%)$ получены в эксперименте (3) при междуэлектродном расстоянии 2,2 см: с ростом разрядного тока от 20 мА до 30 мА степень диссоциации увеличивалась от 10 % до 12 %. Энергетическая эффективность разрядного устройства для разложения углекислого была несколько ниже, чем в экспериментах (1 и 2), и лежала в диапазоне 22,5–25 %.

Таким образом, максимальные значения $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$, полученные в тлеющем разряде атмосферного давления [68], оказались меньше, чем соответствующие значения в тлеющих разрядах при низких и средних давлениях из [54, 58, 59, 63].

В [69] выполнены исследования $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ при разложении углекислого газа в разрядном устройстве, в котором взаимодействие вихревого движения газа с газовым разрядом при атмосферном давлении обуславливало его вращение вокруг оси реактора. Приведены результаты измерений зависимостей от скорости объёмного расхода газа: мощности, подводимой в плазмохимический реактор; усредненных значений напряжения и силы тока; частоты вращения столба плазмы газового разряда; степени и энергетической эффективности разложения углекислого газа.

Газовый разряд инициировался и поддерживался в реакторе с помощью источника питания, работающего в импульсно – периодическом режиме на частоте $f_T = 19\text{--}60$ кГц. Максимальное значение напряжение в отдельном импульсе составляло $U_{\max} = 40$ кВ.

Для обеспечения протока углекислого газа в реакторе использовался регулятор объёмного расхода газа. В экспериментах объёмный расход газа G_T от 16,67 см³/сек до 300 см³/сек при стандартных условиях.

Основным усовершенствованием разрядного устройства являлся инжектор, который обуславливал вихревое движение газа в плазмохимическом реакторе и вращение столба плазмы газового разряда вокруг его оси. Это позволило увеличить энергетическую эффективность разложения CO₂ при относительно низкой мощности, подводимой в реактор.

Газовый разряд создавался между кольцевым электродом и проводящей внешней поверхностью инжектора, который служил в качестве второго электрода. Радиусы кольцевого и инжектора составляли 1,4 см. Расстояние между электродами равнялось 2 см. Объём реактора изолировался от внешней атмосферы стеклянной трубкой. Инжектор содержал восемь направляющих лопастей, установленных и ориентированных таким образом, чтобы обеспечивать подачу углекислого газа в реактор с тангенциальной составляющей потока. При данной организации течения газа в реакторе, столб плазмы газового разряда не привязан к одному и тому же месту поверхностей электродов, и положение токовой площадки является нестационарным. Образование высокоинтенсивного вихревого потока в реакторе уменьшало нагрев металлического корпуса инжектора и сводило к минимуму образование горячих точек на электродах посредством вращения столба плазмы вокруг оси реактора.

Зависимости от времени мгновенных значений напряжения U на электродах (аноде и катоде) и силы тока I измерялись, одновременно, с помощью высоковольтного зонда и датчика тока. Результаты измерений тока и напряжения записывались с помощью двухканального осциллографа. Газовый разряд характеризовался: мощностью, подводимой в реактор; среднеквадратичными значениями напряжения ($\approx 2,5\text{--}3,6$ кВ) и тока ($\approx 25\text{--}24$ мА) разряда. Они определялись из измеренных мгновенных значений напряжения и тока.

Для определения частоты вращения и положения столба плазмы газового разряда использовался метод визуализации. Газовый разряд фотографировался с помощью видеокамеры, работающей в режиме 240 кадров в секунду. Состав и концентрации продуктов разложения углекислого газа определялись с помощью газоанализатора. Полученные данные использовались для определения $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$.

В результате расчетов с использованием усредненных по Рейнольдсу уравнений Навье – Стокса и модели турбулентности потока ($k\text{--}\epsilon$) показано, что частота вращения объёма, занимаемого газовым разрядом, зависит от объёмного расхода газа. С увеличением объёмного расхода газа от 16,67 см³/сек до 300 см³/сек частота вращения раз-

рядного объёма увеличивается от 1 Гц до 22 Гц. Она меньше, чем частота вращения плазмообразующего газа в реакторе (1–22 Гц), которая определялась как отношение максимальной тангенциальной составляющей потока газа к величине периметра кольцевого электрода. Различие особенно велико при изменении режима течения газа в реакторе: при переходе от ламинарного течения ($G_r < 83,33 \text{ см}^3/\text{сек}$) к турбулентному ($G_r = 83,33\text{--}300 \text{ см}^3/\text{сек}$). В ламинарном режиме течения газа движение разрядного объёма отслеживает вращение плазмообразующего газа, благодаря чему, обеспечивается большое значения степени разложения углекислого газа. В турбулентном режиме течения газа возникают изгибные формы разрядного объёма и имеет место эффективное перемешивание продуктов разложения углекислого газа. Это способствует увеличению содержания энергии во внутренних степенях свободы молекул CO_2 , поступающих в реактор.

Установлено, что степень разложения углекислого газа $\alpha(\%)$ уменьшалась от 4,6 % до 1,2 % с увеличением объемного расхода газа от $16,67 \text{ см}^3/\text{сек}$ до $300 \text{ см}^3/\text{сек}$. Это объясняется уменьшением времени пребывания плазмообразующего газа в реакторе. Энергетическая эффективность разрядного устройства $\eta(\%)$, используемого для разложения углекислого газа, изменялась немонотонно, имея плавный максимум, в зависимости от объемного расхода газа: в диапазоне объемного расхода газа от $16,67 \text{ см}^3/\text{сек}$ до $150 \text{ см}^3/\text{сек}$ значение увеличивается от 15 % до 64 %; при объемном расходе больше, чем $150 \text{ см}^3/\text{сек}$, величина слабо уменьшается от 64 % до 57 %. Расчеты указывали на то, что высокое значение $\eta(\%)$ при низкой степени диссоциации углекислого газа $\alpha(\%)$ связано с образованием в реакторе центральной зоны рециркуляции газа тороидальной формы в режиме турбулентного течения газа. В данном режиме в реактор поступает больше исходного углекислого газа, чем в ламинарном. Максимальное значение степени диссоциации углекислого газа $\alpha(\%)$, полученное в тлеющем разряде атмосферного давления [69], меньше, чем соответствующее значение в тлеющих разрядах при низких и средних давлениях из [54, 58, 59, 63] и при атмосферном давлении из [68]. Максимальное значение энергетической эффективности разрядного устройства $\eta(\%)$, используемого для разложения углекислого газа в [69], больше, чем соответствующие значения, полученные в [54, 58, 59, 63, 68].

Заключение

Таким образом, максимальные значения степени разложения углекислого газа (без содержа-

ния паров воды) $\alpha(\%)$ и энергетической эффективности разрядного устройства $\eta(\%)$ составляют $\approx 40 \%$ и $\approx 32 \%$, соответственно (см. таблицу) в тлеющих разрядах при силе тока от 10 до 100 мА и удельной мощности от $0,2 \text{ Вт/см}$ до $3,6 \text{ Вт/см}$, приходящейся на единицу длины положительного столба, при средних ($\approx 50\text{--}60 \text{ Торр}$) и атмосферном ($\approx 760 \text{ Торр}$) давлении в дозвуковом потоке газа ($300 \text{ см}^3/\text{сек}$).

Установлено, что пары воды заметно влияют на величину $\alpha(\%)$ и механизм разложения углекислого газа CO_2 .

Максимальные значения $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ достигаются при усовершенствовании инжектора углекислого газа в конструкции реактора (цилиндрической геометрии радиусом $0,5\text{--}2,25 \text{ см}$ и длиной $\leq 60 \text{ см}$), которое позволило обеспечить: вихревое движение газа в реакторе и вращение положительного столба тлеющего разряда вокруг его оси; замедление осевой скорости потока газа и увеличение времени пребывания молекул газа в реакторе; пропускания большей части углекислого газа через объём, который занимает тлеющий разряд; снижение температуры газа за счет возникновения явления турбулентности в потоке газа; охлаждение катода и повышение значения удельной мощности, подводимой в реактор. В усовершенствованном реакторе столб положительного столба тлеющего разряда не привязан к одному и тому же месту поверхностей электродов, и положение токовой площадки является нестационарным. Образование вихревого потока в реакторе уменьшает нагрев инжектора и сводит к минимуму образование горячих точек на электродах посредством вращения столба разряда вокруг оси реактора.

Функция распределения электронов по энергиям в положительном столбе тлеющего разряда отличается от максвелловской и является неравновесной.

Температуры, характеризующие функции распределения энергии по поступательным ($T \approx 400\text{--}1530 \text{ К}$) и колебательным степеням свободы молекулы углекислого газа (соответствующие вращениям молекулы T_R и симметричной $T_1 \approx T$, изгибной $T_2 \approx T$ и ассиметричной $T_3 (\leq 3000 \text{ К})$ модам колебаний молекулы в основном электронном состоянии) в положительном столбе тлеющего разряда удовлетворяет следующему соотношению:

$$T = T_R \approx T_1 \approx T_2 < T_3.$$

Спектр испускания тлеющего разряда состоит из большого числа отдельных и спектрально-перекрывающихся электронно-колебательно-вращательных линий нейтральных молекулы ок-

сида углерода и линий нейтральных атомов кислорода, которые указывают на неравновесное состояние плазмы, на эффективное разложение углекислого газа и низкую степень ионизации частиц в положительном столбе тлеющего разряда в широком диапазоне давлений.

Значения приведенного электрического поля $E/n = 35\text{--}150$ Тд зависят от плотности тока ($\approx 0,2\text{--}10$ мА/см²). Приближенные критерии подобия, основанные на зависимости E/n от $R \times n$, неприменимы при создании разрядного устройства, в котором для утилизации углекислого газа применяется тлеющий разряд.

Нарушение критериев подобия, спектральный состав испускания тлеющего разряда, отличие функции распределения электронов по энергиям от равновесной и установленное соотношение температур T , T_R , T_1 , T_2 и T_3 свидетельствуют о том, что механизмы, доминирующие в разложении углекислого газа в положительном столбе тлеющего разряда, отличаются от механизма термического разложения CO_2 в традиционных устройствах. В разложении CO_2 наряду с реакцией диссоциативного возбуждения молекулы заметную роль играют реакции с участием нейтральных частиц плазмы в долгоживущих (основных и метастабильных) состояниях.

В положительном столбе тлеющего разряда при низких и средних давлениях (от 0,7 Торр до 100 Торр) и значениях E/n от 55 до 70 Тд заметная доля энергии электронов затрачивается на возбуждение электронных состояний молекулы CO_2 . Разложение углекислого газа определяется реакцией диссоциативного возбуждения молекулы CO_2 .

Положительный столб атмосферного тлеющего разряда характеризуется более низкими значениями $E/n \leq 40$ Тд, чем соответствующие значения E/n при низких и средних давлениях. Заметная доля энергии электронов при столкновениях с молекулами CO_2 расходуется на её колебательное возбуждение. В разложение углекислого газа существенный вклад дают (вторичные) процессы ступенчатого колебательного возбуждения асимметричной моды колебаний молекулы CO_2 с более низкими энергетическими порогами по отношению соответствующему порогу реакции диссоциативного возбуждения молекулы CO_2 .

Для утилизации углекислого газа перспективным направлением является разработка разрядных устройств, в которых применяется импульсно-периодический (в диапазоне от нескольких десятых долей до нескольких десятков кГц) тлеющий разряд атмосферного давления.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Смирнов Б. М. // УФН. 1978. Т. 126. Вып. 3. С. 527. [B. M. Smirnov, Sov. Phys. Usp. **126**, 527 (1978)].
2. S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H. L. Miller, Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
3. The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations Through 2013, WMO Greenhouse Gas Bulletin: World Meteorological Organization, 2014, pp. 1–10.
4. B. Pardia, S. Iniyan, and R. Goic, Renew. Sustain. Energy Rev. **15**, 1625 (2011).
5. M. Thirugnanasambandam, S. Iniyan, and R. Goic, Renew. Sustain. Energy Rev. **14**, 312 (2010).
6. A. Lebouvier, et al., Energy Fuels **27**, 2712 (2013).
7. C. S. Song, Catal. Today **115**, 2 (2006).
8. G. Centi and S. Perathoner, Catal. Today **148**, 191 (2009).
9. I. Omae, Coord. Chem. Rev. **256**, 1384 (2012).
10. I. Dimitriou, P. Garcia-Gutierrez, R. H. Elder, R. M. Cuellar-Franca, A. Azapagic, and R. W. K. Allen, Energy Environ. Sci. **8**, 1775 (2015).
11. E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrabal, and J. Perez-Ramirez, Energy Environ. Sci. **6**, 3112 (2013).
12. M. Mikkelsen, M. Jorgensen, and F. C. Krebs, Energy Environ. Sci. **3**, 43 (2010).
13. P. Lahijani, Z. A. Zainal, M. Mohammadi, and A. R. Mohamed, Renew. Sustain. Energy Rev. **41**, 615 (2015).
14. R. Snoeckx and A. Bogaerts, Chem. Soc. Rev. **46**, 5805 (2017).
15. A. George, B. Shen, M. Craven, Y. Wang, D. Kang, C. Wu, and X. Tu, Renew. Sustain. Energy Rev. **135**, 109702 (2021).
16. Yu. A. Lebedev and V. A. Shakhatov, Plasma Physics Reports **48**, 693 (2022).
17. Лебедев Ю. А., Шахатов В. А. // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. № 1. С. 39. [Yu. A. Lebedev and V. A. Shakhatov, Russian Journal of Applied Chemistry **95**, 1 (2022)].
18. L. V. Gurvich, G. V. Karachevtsev, V. N. Kondratiev, Yu. A. Lebedev, V. A. Medvedev, V. K. Potapov, and Yu. S. Khodeev, *Chemical bond breaking energies. Ionization potentials and electron affinity*. (Nauka, Moscow, 1974) [in Russian].
19. K. S. Krasnov, N. K. Vorobyev, I. N. Godnee, et al., *Physical chemistry*. (Higher School, Moscow, 2001) [in Russian].
20. N. M. Kuznetsov, *Kinetics of monomolecular reactions*. (Nauka, Moscow, 1982) [in Russian].
21. Ибрагимова Л. Б. // Математическое моделирование. 2000. Т. 12. № 4. С. 3. [L. B. Ibragimova, Mathematical Modeling **12** (4), 3 (2000)] [in Russian].
22. Ибрагимова Л. Б. // Хим. физика. 1990. Т. 9. С. 785. [L. B. Ibragimova, Chemical physics **9**, 785 (1990)] [in Russian].
23. A. V. Eremin and V. V. Shumova, Vibration-dissociation kinetics of triatomic molecules at high temperatures. 21-st Symp. on Rarefied Gas Dynamics. Marseille (France). July 1998. Book of Abstracts, v. 1, pp. 306–307.
24. Еремин А. В., Зиборов В. С. // Хим. физика. 1989. Т. 8. С. 475. [A. V. Eremin and V. S. Ziborov, Chemical physics **8**, 475 (1989)] [in Russian].

25. A. V. Eremin and V. S. Ziborov, *Shock Waves* **3** (1), 11 (1993).
26. Еремин А. В., Зиборов В. С., Шумова В. В. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 1. С. 5. [A. V. Eremin, V. S. Ziborov, and V. V. Shumova, *Kinetics and catalysis* **38** (1), 5 (1997)] [in Russian].
27. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. – М.: Мир, 1969. [G. Hertzberg, *Electronic spectra and the structure of polyatomic molecules*. (Mir, Moscow, 1969)] [in Russian].
28. J. Albo, M. Alvarez-Guerra, P. Castano, and A. Irabien, *Green Chem.* **17**, 2324 (2015).
29. G. A. Olah, A. Goepfert, and G. K. S. Prakash *J. Org. Chem.* **74** (2), 487 (2009).
30. E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazabal, J. Perez-Ramirez, G. O. Larrazabal, and J. Perez-Ramirez, *Energy Environ. Sci.* **6** (11), 3112 (2013).
31. J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 631 (2014).
32. B. Kumar, M. Lorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, and C. P. Kubiak, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 541 (2012).
33. I. Ganesh, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **31**, 221 (2014).
34. S. Verma, B. Kim, H.-R. Jhong, S. Ma, and P. J. A. Kenis, *ChemSusChem* **9**, 1972 (2016).
35. G. P. Smestad and A. Steinfeld, *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 11828 (2012).
36. J. R. Scheffe and A. Steinfeld, *Mater. Today* **17**, 341 (2014).
37. Y. Izumi, *Coord. Chem. Rev.* **257**, 171 (2013).
38. W. C. Chueh, C. Falter, M. Abbott, D. Scipio, P. Furler, S. M. Haile, and A. Steinfeld, *Science* **330**, 1797 (2010).
39. A. H. McDaniel, E. C. Miller, D. Arifin, A. Ambrosini, N. Coker, R. O'Hayre, W. C. Chueh, and J. Tong, *Energy Environ. Sci.* **6**, 2424 (2013).
40. S. Das and W. M. A. Wan Daud, *RSC Adv.* **4**, 20856 (2014).
41. S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, and C. A. Grimes, *ACS Nano* **4**, 1259 (2010).
42. P. M. Schenk, S. R. Thomas-Hall, E. Stephens, U. C. Marx, J. H. Mussnug, C. Posten, O. Kruse, and B. Hankamer, *Bioenergy Res.* **1**, 20 (2008).
43. L. Brennan and P. Owende, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14** (2), 557 (2010).
44. R. Halim, M. K. Danquah, and P. A. Webley, *Biotechnol. Adv.* **30**, 709 (2012).
45. Y. Shen, *RSC Adv.* **4**, 49672 (2014).
46. M. Mikkelsen, M. Jorgensen, and F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **3** (1), 43 (2010).
47. J. A. Martens, A. Bogaerts, N. De Kimpe, P. A. Jacobs, G. B. Marin, K. Rabaey, M. Saey, and S. Verhelst, *ChemSusChem* **10**, 1039 (2017).
48. M. Aresta, A. Dibenedetto, and A. Angelini, *Chem. Rev.* **114**, 1709 (2014).
49. W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3703 (2011).
50. A. Navarrete, G. Centi, A. Bogaerts, A. Martin, A. York, and D. Stefanidis, *Energy Technol.* **5** (6), 796 (2017).
51. X. Zhang, C. S. Lee, D. M. P. Mingos, and D. O. Hayward, *Catal. Lett.* **88**, 129 (2003).
52. B. Fidalgo, A. Dominguez, J. Pis, and J. Menendez, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 4337 (2008).
53. Легасов В. А., Животов В. К., Крашенинников Е. Г., Кротов М. Ф., Патрушев Б. И., Русанов В. Д., Рыкунов Г. В., Спектор А. М., Фридман А. А., Шолин Г. В. // ДАН СССР. 1978. Т. 238. С. 66. [V. A. Legasov, V. K. Zhivotov, E. G. Krashennnikov, M. F. Krotov, B. I. Patrushev, V. D. Rusanov, G. V. Rykunov, A. M. Spektor, A. A. Fridman, and G. V. Sholin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **238** (1), 66 (1978)].
54. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. – М.: Наука, 1984. [V. D. Rusanov and A. A. Fridman, *Physics of chemically active plasma*. (Nauka, Moscow, 1984)] [in Russian].
55. A. Fridman, *Plasma chemistry*. (Cambridge, Cambridge University Press, 2008).
56. Y. Qin, G. Niu, X. Wang, D. Luo, and Y. Duan, *J. CO₂ Util.* **28**, 283 (2018).
57. Yu. A. Lebedev and V. A. Shakhatov, *Plasma Physics Reports* **48** (4), 415 (2022).
58. Шехтер А. Б. Химические реакции в электрическом разряде. – Ленинград, Москва: ОНТИ – Главная редакция общетехнической литературы, 1935. [A. B. Shekhter, *Chemical Reactions in the Electric Discharge*. (Chief Editorial Board of General Technical Literature, Leningrad, Moscow, 1935)] [in Russian].
59. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. – М.: Наука, 1980. [D. I. Slovetskii, *Mechanism of Chemical Reactions in Plasma*. (Nauka, Moscow, 1980)] [in Russian].
60. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. – М.: Наука, Главная ред. физико-матем. литературы, 1992. [Yu. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*. (Springer-Verlag, Berlin, 1991)].
61. Очкин В. Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. – М.: Физматлит, 2006. [V. N. Ochkin, *Spectroscopy of Low Temperature Plasma*. (Wiley-VCH, Weinheim, Berlin, 2009)].
62. W. H. Crew and E. O. Hulburt, *Phys. Rev.* **30**, 124 (1927).
63. F. Fischer, H. Kuster, and K. Peters, *Brennstoff-chemie* **11**, 300 (1930).
64. K. K. Corvin and S. J. Corrigan, *J. Chem. Phys.* **50**, 2570 (1969).
65. C. Dang, J. Reid, and B. K. Garside, *Appl. Phys.* **B 27**, 145 (1982).
66. Демьяненко А. В., Засавицкий И. Я., Очкин В. Н. и др. // Квант. электрон. 1987. Т. 14. № 4. С. 41. [A. V. Demyanenko, I. Ya. Zaslavitsky, V. N. Ochkin, et al., *Quantum. electron.* **14** (4), 41 (1987)] [in Russian].
67. M. Spiridonov, C. Leys, D. Toebaert, S. Sazhin, E. Desoppere, P. Wild, and S. M. P. McKenna, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 962 (1994).
68. G. Trenchev, A. Nikiforov, W. Wang, St. Kolev, and A. Bogaerts, *Chemical Engineering Journal* **362**, 341 (2019).
69. Bharathi Raja, Ramanujam Sarathi, Ravikrishnan Vinu, *Energy Technol.* **8**, 2000535 (2020).
70. Максимов А. И., Сергиенко А. Ф., Словецкий Д. И. // Физика плазмы. 1978. Т. 4. С. 347. [A. I. Maksimov, A. F. Sergienko, and D. I. Slovetsky, *Fiz. Plasmy* **4**, 347 (1978)] [in Russian].
71. T. Silva, M. Grofulovic, L. Terraz, C. D. Pintassilgo, and V. Guerra, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **40**, 713 (2020).
72. Знаменская И. А., Гвоздева Л. Г., Знаменский Н. В. // Методы визуализации в механике газа. – М.: Московский Авиационный институт, 2001. [I. A. Znamenskaya, L. G. Gvozdeva, and N. V. Znamenskii, *Metody vizualizatsii v mekhanike gaza (Imaging Methods in Gas Mechanics)*. (Mosk. Aviats. Inst., Moscow, 2001)] [in Russian].
73. Лелевкин В. М., Оторбаев Д. К. Экспериментальные методы и теоретические модели в физике неравновесной плазмы. – Фрунзе: Илим, 1988. [V. M. Lelevkin, D. K. Otorbaev, and D. C. Schram, *Physics of Non-equilibrium Plasmas*. (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1992)].
74. Демтредер В. Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента / Пер. с англ. / под ред.

И. И. Собельмана. – М.: Наука, 1985. [W. Demtreder, *Laser Spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation*. (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982)].

75. Франк–Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. [D. A. Frank–Kamenetsky, *Diffusion and heat transfer in chemical kinetics*. (Nauka, Moscow, 1987)] [in Russian].

76. Беркут В. Л., Дорошенко В. М., Ковтун В. В., Кудрявцев Н. Н. Неравновесные физикохимические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. – М.: Энергоатомиздат, 1994. [V. L. Berkut, V. M. Doroshenko, V. V. Kovtun, and N. N. Kudryavtsev, *Nonequilibrium physicochemical processes in hypersonic aerodynamics*. (Energoatomizdat, Moscow, 1994)] [in Russian].

77. L. Terraz, T. Silva, A. S. Morillo-Candas, O. Guaitella, A. Tejero-del-Caz, L. L. Alves, and V. Guerra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 094002 (2019).

78. B. L. M. Klarenaar, R. Engeln, D. C. M. van den Berkerom, M. C. M. van de Sanden, A. S. Morillo-Candas, and O. Guaitella, *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**, 1 (2017).

79. S. Pfau and D. Winkler, In: Arbeitstagung, Physik und Technik des Plasmes. Karl – Marx – Stadt, DDR, 1974, p. 67–70.

80. Пурс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров / Пер. с англ. / под ред. С. Л. Мандельштама и М. Н. Аленцева. – М.: Издательство иностр. лит., 1949. [R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, *The identification of molecular spectra*. (Nature, London, 1941)].

81. D. Gaultier, D. Bailly, E. Arie, C. Rossetti, and C. R. Acad. Sci. **B272**, 269 (1971).

82. D. Gaultier, D. Y. Bailly, E. Arie et. al., *Canad. J. Phys.* **50**, 2605 (1972).

83. A. A. Mikaberidze, V. N. Ochkin, and N. N. Sobolev, *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer* **12**, 169 (1972).

PACS: 52.65.-y, 52.80.Pi

Decomposition of CO₂ in a glow discharge (analytical review)

Yu. A. Lebedev and V. A. Shakhmatov

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

Received August 02, 2022

An analytical review of the results of experimental and theoretical studies of carbon dioxide decomposition in glow discharges is given. From a comparative analysis of the literature data, an attempt is made to determine the discharge parameters at which the maximum values of decomposition degree of carbon dioxide and energy efficiency for a particular device are provided. The maximum values of the decomposition degree of dry carbon dioxide of 40 % and energy efficiency of 32 % are achieved in discharge devices at a current of 10 to 100 mA, a specific power of 0.2 to 3.6 W/cm per unit length of the positive column, at average (50–60 Torr) and atmospheric pressures in the subsonic gas flow with a volumetric flow rate of 300 cm³/s. Discharge devices in which a pulse–periodic (in the range from a few tenths to several tens of kHz) glow discharge of atmospheric pressure is used for the utilization of carbon dioxide can be promising.

Keywords: glow discharge, carbon dioxide, dissociation.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-4-323-342