

УДК 533.9

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

**Т.А. МЕЛИК-АСЛАНОВА**

*Институт Физики АН Азербайджана,*

*Баку-143, пр.Г.Джавида 33*

*(Поступило 27.06.95)*

Проведено исследование кинетики плазмохимических процессов, осуществляемых в квазиравновесных и неравновесных условиях, методом математического моделирования.

На примерах конверсии метана в ацетилен и диссоциации паров воды с целью получения водорода показано, что наиболее высокая энергетическая эффективность плазмохимических процессов может быть достигнута в неравновесных условиях, в частности, при стимулировании реакций колебательным возбуждением молекул.

Организация в плазме высокоэффективных химических процессов требует детального понимания механизмов и кинетики всего многообразия физико-химических превращений в рассматриваемых системах. Многопараметричность плазмохимических систем и обилие одновременно протекающих в них процессов делают эти системы исключительно трудными для исследования [1].

Одним из возможных путей исследования таких систем является математическое моделирование плазмохимических процессов. Методы математического моделирования при исследовании плазмохимических процессов позволяют уменьшить объем сложных, дорогостоящих экспериментов, извлечь из имеющихся опытных данных большой объем информации, получить более полное представление о взаимосвязи протекающих в системе физико-химических процессов, оптимизировать эти процессы по энергетической эффективности и производительности. В ряде случаев полная информация о плазмохимическом процессе может быть получена только путем расчетов на ЭВМ.

Сказанное выше определяет актуальность темы настоящей работы, посвященной разработке, выбору и применению методов математического моделирования для исследования кинетики плазмохимических реакций, осуществляемых в квазиравновесных и неравновесных условиях.

Традиционные плазмохимические исследования проводились в квазиравновесной плазме электрических дуг и высокочастотных разрядов высокого давления, где роль плазмы сводилась фактически

лишь к разогреву исходных реагентов. Однако, проведенные исследования показали, что наиболее интересными как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения, являются неравновесные плазмохимические системы, позволяющие осуществлять химические превращения селективно, с высокой энергетической эффективностью. В соответствии с этим основное внимание в работе уделено неравновесным системам, в первую очередь, таким системам, где не только температура электронов, но и колебательная температура молекул значительно превышает температуру газа в целом. В таких системах возможно стимулирование реакций колебательным возбуждением основного электронного состояния реагирующих молекул [2].

Высокая колебательная температура таких систем дает возможность значительно ускорить прямые процессы получения полезного продукта, а низкая поступательная температура - затормозить обратные реакции и обеспечить устойчивость образованных в неравновесной плазме продуктов. Среди различных процессов, стимулируемых в плазме колебательным возбуждением реагентов, особое внимание нами уделено процессам конверсии метана в ацетилен и диссоциации паров воды, представляющим большой интерес для химической технологии и атомно-водородной энергетики.

Математическое моделирование химических процессов, протекающих в струях низкотемпературной плазмы, сводится к решению системы уравнений гидродинамики и химической кинетики, описывающих процесс. Известно, что не существует общего метода решения системы гидродинамических уравнений. Поэтому обычно ограничиваются отысканием приближенных решений, для которых дифференциальные уравнения в частных производных могут быть сведены к обыкновенным дифференциальным уравнениям. Одним из таких случаев является одномерное установившееся течение газа, которое мы и рассматриваем в данной работе.

Система одномерных стационарных уравнений плазменной струи, в которой протекают химические реакции, состоит из:

$$\rho v = const \quad - \text{уравнение неразрывности потока}$$

$$\rho v \frac{d}{dx} \left( \frac{\rho_i}{\rho} \right) = \frac{\mu_i}{N_A} K_i \quad - \text{уравнение неразрывности для } i\text{-го компонента}$$

$$\rho v \frac{dv}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0 \quad - \text{уравнение сохранения импульса}$$

$$\rho v \frac{d}{dx} \left( \varepsilon_{полн.} + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \right) = 0 \quad - \text{уравнение сохранения энергии}$$

$$p = \frac{\rho}{\mu} RT \quad - \text{уравнение состояния}$$

где  $\rho$  - плотность газа,  $v$  - скорость потока,  $\frac{\rho_i}{\rho}$  - весовая концентрация  $i$ -го компонента смеси,  $\mu_i$  - молекулярный вес  $i$ -го компонента,  $N_A$  - число Авогадро,  $K_i$  - скорость образования  $i$ -ой молекулы за счет химической реакции,  $p$  - давление в системе,  $\varepsilon_{\text{полн}}$  - полная энергия системы,  $R$  - универсальная газовая постоянная. Константа скорости реакции задается формулой Аррениуса:

$$k_j = k_{0j} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

где  $E_a$  - энергия активации,  $T$  - температура среды.

Для констант скорости химических реакций, протекающих в плазме в квазиравновесных условиях, мы используем уравнение Аррениуса, хотя, вероятно, находимся у самой границы его применимости. В самом деле, возмущение исходного равновесного распределения в системе, вызванное химической реакцией, не играющее практически никакой роли при температурах реакций до 1000 К, делается весьма важным для высокотемпературных процессов. Поэтому применимость уравнения Аррениуса и других соотношений, основанных на представлениях равновесной статистической механики и термодинамики, при высоких температурах в каждом случае надо доказывать [3].

При моделировании плазмохимических процессов с участием колебательно-возбужденных молекул наиболее целесообразным является введение в математическую модель нескольких температур - поступательной и колебательной - соответствующих различным компонентам и их степеням свободы. В процессе моделирования решается система уравнений газовой динамики и химической кинетики, описывающих плазмохимический процесс в неравновесных условиях:

$$\rho v S = \text{const} \quad - \text{уравнение неразрывности потока}$$

$$\rho v \frac{d}{dx} \left( \frac{\rho_i}{\rho} \right) = \frac{\mu_i}{N_A} K_i \quad - \text{уравнение неразрывности для } i\text{-го компонента}$$

$$\rho v \frac{dv}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0 \quad - \text{уравнение сохранения импульса}$$

$$\frac{1}{S} \frac{d}{dx} \left[ \rho v S \left( \varepsilon_{\text{пост.}} + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \right) \right] = dW_R + W_{VT} \quad \text{- уравнение сохранения по-$$

ступательной энергии

$$\frac{1}{S} \frac{d}{dx} (\rho v S \varepsilon_{\text{кол.}}) = W_{eV} - W_{VT} - W_R \quad \text{- уравнение сохранения коле-$$

бательной энергии

$$p = \frac{\rho}{\mu} RT_0 \quad \text{- уравнение состояния}$$

где  $S$  - площадь поперечного сечения реактора,  $W_R, W_{VT}, W_{eV}$  - удельные мощности реакции,  $VT$  - релаксации и возбуждения колебательных степеней свободы электронным ударом,  $\varepsilon_{\text{пост.}}$  - поступательная энергия газа,  $\varepsilon_{\text{кол.}}$  - колебательная энергия газа,  $T_0$  - поступательная температура.

В рассматриваемом нами случае колебательно-поступательной неравновесности уравнение энергии заменяется двумя уравнениями для поступательной и колебательной энергий. Добавляемое к системе уравнений химической кинетики уравнение для средней колебательной энергии учитывает возбуждение колебаний электронным ударом, расход энергии на химические превращения и  $VT$  - релаксацию. Уравнение для поступательной энергии учитывает нагрев газа в процессе  $VT$  - релаксации и тепловые эффекты химических реакций.

Для описания влияния колебательного возбуждения реагентов на величину коэффициента скорости химической реакции вводится эмпирический безразмерный параметр  $\alpha$  - коэффициент эффективности колебательной энергии, измеряющийся от нуля до единицы и характеризующий долю колебательной энергии, активно участвующей в преодолении активационного барьера реакции. При этом микроскопический коэффициент скорости реакций с участием колебательно-возбужденных молекул имеет вид:

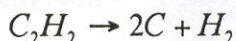
$$k_v = k_0 \exp \left[ (\alpha \varepsilon_v - E_a) \Theta(E_a - \alpha \varepsilon_v) \right] / k T_0$$

где  $k_0$  - предэкспонент,  $E_a$  - энергия активации,  $T_0$  - поступательная температура,  $\varepsilon_v$  - колебательная энергия реагирующей молекулы,  $\Theta$  - функция Хэвисайда. Для расчета микроскопической константы скорости необходимо усреднить  $k_v$  по колебательной функции распределения [4,5].

В изучаемом диапазоне температур и скоростей потока система дифференциальных уравнений плазменной струи, в которой протекают химические реакции, содержит уравнения, правые части которых

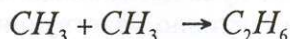
могут различаться по абсолютной величине на много (несколько десятков) порядков. Многие из существующих численных методов решения задачи Коши не приспособлены к подобной ситуации и вносят свою погрешность в результат. В настоящее время разработана теория "жестких" методов расчета, основанная на идее так называемого "предиктора-корректора" и впервые предложенная Гиром. Этот метод и был использован нами [6].

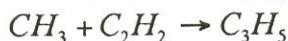
Кинетические расчеты процесса конверсии метана в ацетилен в квазиравновесной плазме дугового разряда проводились в соответствии с формальной схемой, предложенной Касселем [7]:



Приведенная схема описывает последовательные "брутто" - реакции процесса пиролиза метана, в которых ацетилен является промежуточным продуктом.

Математическое моделирование процесса конверсии метана в ацетилен в условиях колебательно-поступательной неравновесности проводилось в соответствии с механизмом, определенным методом чувствительности на основании рассмотрения более 300 реакций [8]:





В этом механизме учтены химические реакции с участием колебательно-возбужденных молекул метана.

Результаты численного интегрирования системы уравнений газовой динамики и химической кинетики для рассматриваемых механизмов конверсии метана в ацетилен представлены на объединенных графиках (рис. 1, 2). На рис. 1 показаны зависимости степени превращения метана в ацетилен от удельного энерговклада в систему для трех давлений. На рис. 2 показаны энергозатраты на получение молекулы ацетилена в зависимости от энерговклада для различных степеней неравновесности газа.

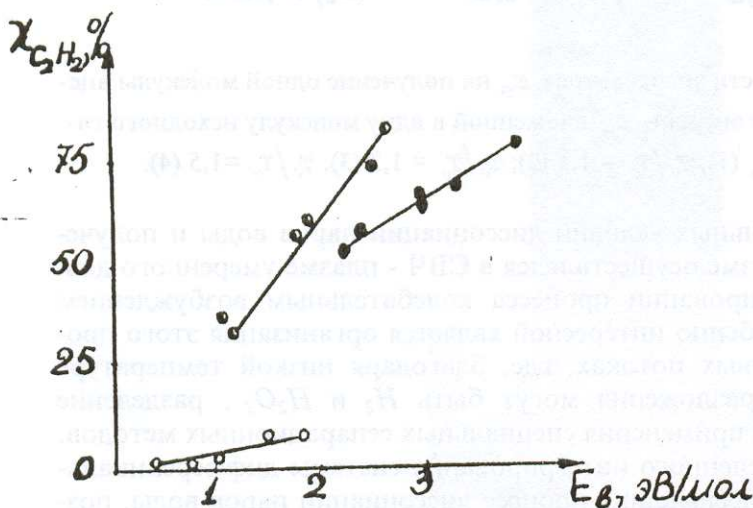


Рис. 1. Зависимости степени превращения метана в ацетилен  $\chi$  от удельного энерговклада в метан  $E_B$  для трех давлений:  $p = 0,01$  атм (1);  $p = 0,1$  атм (2);  $p = 1$  атм (3).

Математическое моделирование процесса показало, что при оптимизации процесса конверсии метана в равновесном дуговом разряде атмосферного давления может быть достигнута степень конверсии метана в ацетилен 76 % при энергозатратах 8,5 эВ на молекулу ацетилена. Оптимизация этого процесса в неравновесных условиях СВЧ - разряда умеренного давления приводит к снижению энергозатрат до 6 эВ на молекулу ацетилена при степени конверсии 80 %, что объясняется наличием колебательно-поступательной неравновесности в системе.

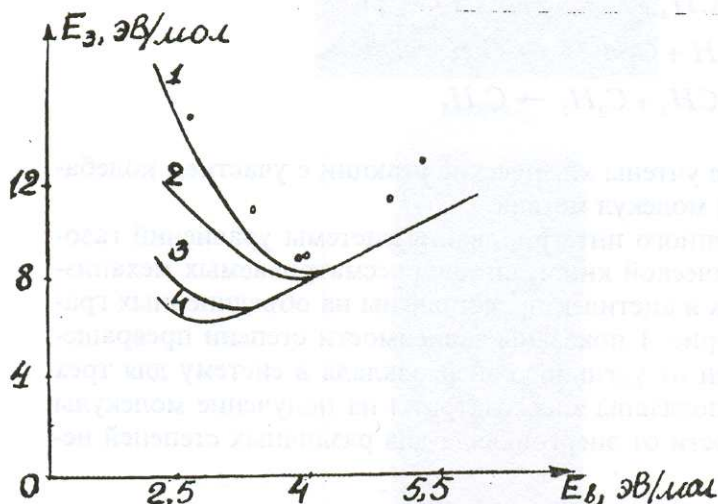


Рис. 2. Зависимости энергозатрат  $E_3$  на получение одной молекулы ацетилена от энергии  $E_B$ , вложенной в одну молекулу исходного газа:  $T_V = T_0$  (1);  $T_V/T_0 = 1,1$  (2);  $T_V/T_0 = 1,3$  (3);  $T_V/T_0 = 1,5$  (4).

Поиск оптимальных условий диссоциации паров воды и получения водорода в плазме осуществлялся в СВЧ - плазме умеренного давления при стимулировании процесса колебательным возбуждением молекул воды. Особенно интересной является организация этого процесса в сверхзвуковых потоках, где, благодаря низкой температуре газа, продуктами разложения могут быть  $H_2$  и  $H_2O_2$ , разделение которых не требует применения специальных сепарационных методов.

Результаты численного интегрирования системы дифференциальных уравнений, описывающих процесс диссоциации паров воды, позволяют проследить зависимость от времени концентраций различных продуктов разложения воды и основных температур системы (рис. 3). При выбранном нами неразветвленном цепном механизме разложения паров воды энергетическая эффективность процесса составила 45 %, что в 2 раза превышает энергетическую эффективность термического разложения воды в квазиравновесных условиях.

Результаты проведенных в работе расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, полученными в различных типах газовых разрядов. Хорошее соответствие результатов расчета и экспериментов говорит о корректности выбранной математической модели [9, 10].

Таким образом, математическое моделирование плазмохимических процессов, осуществляемых в квазиравновесных и неравновесных условиях, показало, что высокий к.п.д. в плазмохимических системах

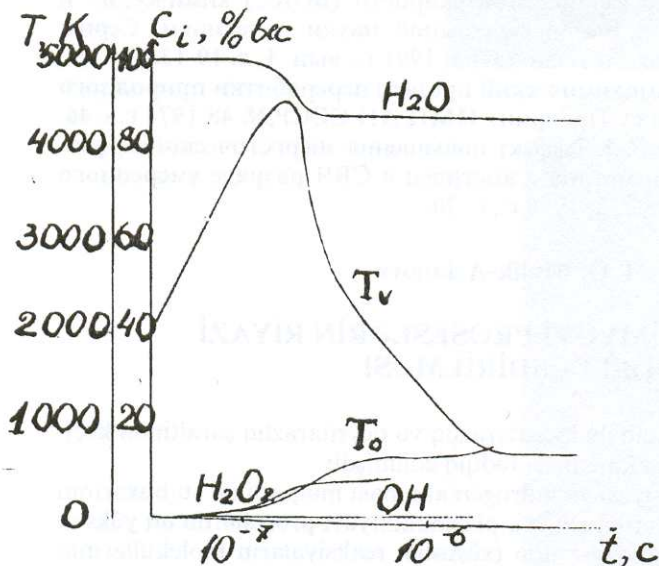


Рис. 3. Временное изменение концентраций различных продуктов разложения паров воды и основных температур системы.

может быть получен только в неравновесных системах.

Приведенные в работе численные методики и их реализации позволили создать комплекс программ для численного исследования кинетических моделей сложных процессов, протекающих в потоках низкотемпературной плазмы.

### Литература

1. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975 г., с. 304.
2. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984 г., с. 160.
3. Меламед В.Г., Мухтарова Т.А., Полак Л.С., Хаит Ю.Л. - В кн.: Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. М.: Наука, 1965 г., с. 12-51.
4. Левицкий А.А., Сачерет С.О., Полак Л.С., Русанов В.Д., Фридман А.А. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика и технология. 1983 г., вып. 1/14, с. 51.
5. Левицкий А.А., Мачерет С.О., Фридман А.А. - В кн.: Химические реакции в неравновесной плазме. / Под ред. Полака Л.С. М.: ИНХС АН СССР, 1983 г., с. 5-30
6. Gear C.W. Communications of ACME, 1971, vol. 14, № 3.
7. Kassel L.S. J. Am. Chem. Soc. 54, 3949 (1932).



8. Лосев С.А., Нестер С.А., Фридман А.А. Потанин Б.В. и др. Система безотказного определения коэффициентов скорости (БОКС) химических и плазмохимических процессов. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика и технология, 1991 г., вып. 1, с. 10-13.

9. Кобзев Ю.Н. и др. Плазмохимический процесс переработки природного газа в ацетилен, водород и сажу. Препринт ИМП АН СССР, № 48, 1974 г., с. 46.

10. Демкин С.А., Нестер С.А. Эффект повышения энергетической эффективности процесса конверсии метана в ацетилен в СВЧ разряде умеренного давления. Препринт ИАЭ-5253/13, 1990 г., с. 20.

**Т.Ə. Məlik-Aslanova**

## **PLAZMAKİMYƏVİ PROSESLƏRİN RİYAZI MODELLƏŞDİRİLMƏSİ**

Riyazi modelləşdirilmə üsulu ilə kvazitarazlıq və qeyritarazlıq şəraitində keçirilən plazmakimyəvi proseslərin kinetikasi tədqiq edilmişdir.

Metanın asetilenə konversiyası və hidrogen alınması məqsədi ilə su buxarının dissosiasiyası misallarında göstərilmişdir ki, plazmakimyəvi proseslərdə ən yüksək energetik effektivlik qeyri-tarazlıq şəraitdə (xüsusilə, reaksiyaların molekullarının rəqsi həyəcanlaşması ilə stimullaşması zamanı) alına bilər.

**T.A. Melik-Aslanova**

## **THE MATHEMATICAL MODELLING OF PLASMACHEMICAL PROCESSES**

The kinetics of plasmachemical processes provided in quasi-equilibrium and non-equilibrium conditions is investigated by modelling mathematical method. It is shown that the most efficiency of plasmachemical processes is achieved in non-equilibrium conditions, in particular, when the reaction is stimulated by ascillative excitation of molecules for methane conversion into acetylene and hydrogen targeted water vapour dissociation as an example.