Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Б. Опарин, Осевое и радиальное распределения температур в тлеющем разряде химически активных газов, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2005, выпуск 34, 95–98

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu343>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 34.239.49.27

26 апреля 2023 г., 15:55:53

Химическая физика

УДК 537.525

В.Б.Опарин

ОСЕВОЕ И РАДИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГАЗОВ

Проведен анализ соответствия экспериментальных и теоретических зависимостей распределения температуры в тлеющем разряде химически активных газов. Показано что распределение температуры на границе и вне разряда соответствует потокам теплоты, возникающим в разряде для моделей теплопроводных пластин и теплопроводных пластин с дополнительными источниками, возникающими в самом разряде.

Методические аспекты измерения температуры как метода исследования неравновесной химически активной плазмы даны в работе [1]. Однако такие измерения проводят, как правило, в разрядных трубках малого диаметра с протоком газа через разрядную зону. В данной работе процесс полимеризации проводили в реакторе колпачного типа объемом 30 дм³ в беспроточном режиме. В литературе отсутствуют сведения о пространственном распределении температур в реакторах подобного типа. В то же время исследования в беспроточных реакторах дают представления, во- первых, о первичных процессах генерации химически активных частиц [2,3], а во- вторых, о конвективных движениях как газовой среды, так и образующегося в разряде аэрозоля [2-4].

Температура в разряде определяется током, протекающим через ионизированный газ, а также локальными химическими процессами, протекающими в газоразрядном промежутке. Током определяются и скорости процессов полимеризации, так как с ростом тока увеличиваются скорости образования активных частиц - радикалов, а также олигомерных частиц и макрочастиц в результате последующих реакций. Тепловыделение при разряде в химически активных газах значительно существенней, чем при разряде в инертных газах. Разряд в среде азота давал температуру при схожих режимах не более 50⁰С, тогда как при разряде в ТФЭ – 90⁰, а при разряде в парах ГФБ – 140⁰С. Отсюда следует, что плазмохимические процессы носят экзотермический характер и вносят свои тепловые потоки в разрядный промежуток.

Пространственное распределение температуры в реакторе определяется поступлением теплоты из разряда и распространением его в радиальном направлении в результате теплопроводности. Основным законом передачи тепла в неподвижной среде является закон Фурье. Разрядный промежуток будем рассматривать как источник тепла, с границы которого происходит его распространение на периферию. В нашем случае одномерной задачи уравнение теплопроводности имеет вид

$$\rho \cdot c_v \frac{\partial T}{\partial x} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} . \quad (1)$$

Рассмотрим тонкую пластину, левой границе которой соответствует граница разрядного промежутка, а правой границе – координата x . Если на правой стороне пластины толщиной l имеется температура T_2 , а слева при $x = 0$ температура T_1 , и поток теплоты слева направо постоянен во времени, то уравнение (1) переходит в соотношение:

$$\frac{d}{dx} \left(k \frac{dT}{dx} \right) = 0 ,$$

из которого следует, что $k \frac{dT}{dx} = const$ или $j = const$.

Постоянство плотности потока теплоты справедливо, даже если пространство, ограниченное l , неоднородно.

Тогда $\frac{dT}{dx} = \text{const}$, и интегрируя это уравнение, получим: $T = Cx + D$, где C и D - постоянные интегрирования. Отсюда следует, что вдоль x температура в слое l меняется от T_1 до T_2 по линейному закону.

Постоянные интегрирования не зависят от теплопроводности и легко определяются из граничных условий: При $x = 0$, $T = T_1$, а при $x = l$, $T = T_2$. Тогда $D = T_1$, а $T_2 = Cl + D$, и распределение получит вид:

$$T = \frac{T_2 - T_1}{l} x + T_1. \quad (2)$$

Полученное выражение хорошо описывает наблюдаемое радиальное распределение температуры в реакторе как в случае ТФЭ, так и в случае ГФБ (см. рис.1), показывая тем самым, что поле температур вне разрядного промежутка не относится к полимеризационным процессам, по крайней мере напрямую. С разрядными процессами его связывает наличие градиента температур на левой (граница разряда) и правой стенках, образующегося в результате протекания тока и химических реакций в разрядном промежутке. Температура от границы разряда (для разряда в ТФЭ -96°C , для ГФБ -138°C) достаточно быстро (на расстоянии $\sim 5\text{см}$) спадает в радиальном направлении до температуры окружающей среды, в то время как рост массы вещества на поверхности датчика или зонда вне разряда слабо зависит от расстояния.

Рассмотрим теперь осевое распределение температур на границе разряда, используя то же уравнение теплопроводности. Задачу можно сформулировать так: на левой и правой стенках имеются области тепловыделения, образующие симметричные тепловые потоки навстречу друг другу. Это соответствует тепловыделению в катодных областях разряда, где имеется наибольшее падение напряжения разряда и наибольшая скорость химических экзотермических реакций. Поскольку области находятся на расстоянии $\sim 4\text{мм}$ от электрода и толщина их имеет такую же величину, их можно рассматривать как нагретую стенку. Тепловыделение происходит и в плазме, поэтому необходимо учесть и эту область. Задача в таком виде достаточно сложна, так как в такой постановке неизвестны градиенты температур. Кроме того, неизвестно тепловыделение в плазме. Задачу можно упростить, используя принцип суперпозиции температур или температурных возмущений. Этот принцип заключается в том, что если $T_1(x,t)$ и $T_2(x,t)$ - два решения уравнения теплопроводности, то и их сумма $T = T_1 + T_2$ также является решением этого уравнения.

Тогда переформулируем задачу в таком виде. Существуют нагретая стенка и тепловыделение из этой области. Температура от стенки в результате градиента температур уменьшается в одном случае направо, в другом – налево. Решив одно и то же уравнение для левой и правой стенок и сложив решения, получим результирующее распределение температур в межэлектродном промежутке.

Запишем уравнение теплопроводности с источниками теплоты:

$$\rho \cdot c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} + q.$$

Так как плотность потока теплоты равна $j = -k \frac{\partial T}{\partial x}$, то, учитывая тот факт, что распределение температур стационарно и от времени не зависит, получим

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) = -q.$$

Интегрируя последнее выражение, имеем $k \frac{\partial T}{\partial x} = -qx + C$, а также $k \partial T = -qxdx + Cdx$. Интегрируя еще раз, получим

$$kT = -\frac{qx^2}{2} + Cx + D. \quad (3)$$

Постоянные интегрирования найдем из граничных условий. На левой стенке $x = 0$, тогда получаем $kT_1 = D$. При $x = l$, $T = T_0$, поэтому имеем: $kT_0 = -\frac{ql^2}{2} + Cl + kT_1$, откуда $C = -k(T_1 - kT_0) + \frac{ql^2}{2} = \frac{ql^2}{2} - k\Delta T$. Здесь учтено, что $T_1 > T_0$, где T_1 - температура, равная при-

мерно температуре левой пластины; T_0 - температура окружающей среды, при этом $\Delta T > 0$; l - расстояние, на котором температура уменьшается до нормальной. Тогда уравнение (3) принимает вид

$$T = -\frac{qx^2}{2} + \left(\frac{ql^2}{2} - k\Delta T \right)x + T_1. \quad (4)$$

Полученное уравнение превращается в алгебраическое: $T = T_1 - ax^2 + bx$.

Расчеты распределения температуры в разрядном промежутке по этому уравнению очень хорошо согласуются с экспериментальной кривой распределения температуры для ГФБ (на рис. 2 кривые 3 и 4). Кривые 1 и 2 рассчитаны по уравнению (4) для левой и правой пластин при $a=4$ и $b=27$. Кривая 4 показывает суммарное распределение температуры между электродами.

Однако расчеты по указанной модели температурного распределения для ТФЭ не очень хорошо согласуются с экспериментом. Расчеты проводились по модели с источниками теплоты и по модели двух нагретых пластин, расположенных слева и справа (без источников). Существенные расхождения распределений для модели с источниками свидетельствует, что для ТФЭ интенсивность таких источников в плазме мала по сравнению с разрядом в ГФБ – экспериментальная кривая имеет значительно меньший изгиб. В тоже время, источники имеются, так как распределение температуры в разрядном промежутке не плоское. Расхождение очевидно связано с тем, что при разряде в ТФЭ химические процессы значительно сильнее локализованы в пространстве, а именно, у электродов в катодной области. Это подтверждает и осевое распределение полимеризационных процессов, полученное на зондах [2]. Для ТФЭ на зонде, расположенном по оси разряда, у его границы в катодной области вырастает более толстая пленка, чем в центре разряда – плазмы. Для ГФБ характер этого распределения колоколообразный. Что свидетельствует о том, что локализация химических и физических процессов в этом случае значительно слабее, чем в ТФЭ. В то же время для разряда в ГФБ характерны более значительные градиенты температуры, что в свою очередь приводит и к более высоким скоростям потоков молекул и макрочастиц из зоны разряда, а сам поток более сформирован и сглажен – практически отсутствует проявление структуры разряда на фоне потока.

Значительно лучшее совпадение экспериментальных и теоретических кривых для разряда в ТФЭ наблюдается, если рассмотреть модель разряда с внутренним источником тепла совместно с моделью однородного стержня, температуры концов которого поддерживаются постоянными, но с боков стержня происходит теплоотдача в окружающую среду. Теплопроводность стержня должна быть достаточно большой, а распределение температуры в радиальном направлении не должно влиять на распределение температуры вдоль оси. С некоторыми приближениями это выполняется, если учесть, что газ является разреженным и диффузия в этих условиях приводит к быстрому выравниванию концентраций молекул и переносу избыточной энергии по оси разряда. В радиальном направлении также происходит перенос теплоты, однако при горении разряда мы имеем стационарное распределение, и в этом случае радиальное распределение не влияет на осевое. Кроме того, радиальное распределение формируется под действием осевого – то есть самого разряда, а градиенты температур вне разряда быстро спадают.

Если в уравнении теплопроводности (1) учесть дополнительный тепловой поток, направленный к окружающей среде как $\alpha p(T - T_0)\partial x$, где p - периметр поперечного сечения стержня, то получим

$$\rho c_v S \frac{\partial T}{\partial t} = S \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \alpha p (T - T_0). \quad (5)$$

Полагая k постоянным и вводя обозначение $b^2 = \frac{\alpha p}{\rho c_v S}$, получим $\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - b^2 (T - T_0)$.

Удобно за нуль температуры принять температуру окружающей среды T_0 . Для стационарного распределения температуры последнее уравнение запишется в виде

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \beta^2 T = 0,$$

где $\beta = \frac{b}{\sqrt{\chi}}$. Общее решение этого уравнения

$$T = A \exp(\beta x) + B \exp(-\beta x). \quad (6)$$

Находя постоянные интегрирования из начальных условий: $x = 0, T = T_1$ и $x = l, T = T_2$, можно получить

$$T = \frac{T_1 \operatorname{sh} \beta(l-x) + T_2 \operatorname{sh} \beta x}{\operatorname{sh} \beta l}. \quad (7)$$

Решая уравнение (7) с коэффициентами $T_1 = 40$, $\beta = 0,5$, $l = 7$ см, получим кривую 1 на рис.3. Учитывая уравнение с тепловыми источниками (4) - кр.3, (где $T_1 = 25$, $a = 4$, $b = 28$), получим результирующее распределение температуры на границе разряда, удовлетворительно совпадающее с экспериментальной кривой 2.

Р и с. 1. Распределение температуры от границы разряда в радиальном направлении: сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчет

Р и с. 2. Распределение температуры вдоль оси разряда. Разряд в ГФБ: сплошные линии – эксперимент, пунктир – расчет

Р и с.3. Распределение температуры вдоль оси разряда. Разряд в ТФЭ

В равновесной химической кинетике температура непосредственно влияет на скорость химических процессов, поскольку изменяет энергетические состояния реагирующих частиц. В тлеющем разряде распределения частиц по состояниям неравновесны и температура непосредственно не влияет на скорость химических процессов. Однако в газовой среде при низком вакууме (в нашем случае 50 Па) возникают процессы переноса, связанные с градиентами температур, которые до настоящего времени мало изучены. Возникающие вследствие градиентов температур конвективные потоки и определяют образование полимерных пленок вне разряда.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 316 с.
2. Опарин В.Б. Кинетика полимеризации ТФЭ и ГФБ в НЧ-тлеющем разряде.: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М. 1988. 171 с.
3. Зынь В.И. Кинетика и топология полимеризационных процессов в газоразрядных системах закрытого типа. : Дисс. ... док. физ.-мат. наук. М. 1995. 379 с.
4. Штеренберг А.М. Макрокинетика формирования дисперсной фазы в объеме газоразрядных систем пониженного давления.: Автореф. дисс. ... док. физ.-мат. наук. М. 1997. 42 с.

Поступила 07.06.2004 г.