

Разложение CO_2 в барьерном разряде атмосферного давления (аналитический обзор)

Ю. А. Лебедев, В. А. Шахатов

Приведен аналитический обзор результатов исследований разложения углекислого газа в барьерном разряде атмосферного давления. Разложение углекислого газа CO_2 в барьерном разряде происходит в неравновесных условиях в результате диссоциативного возбуждения молекулы электронным ударом. Установлено, что степень разложения углекислого газа α и энергетическая эффективность устройства η не превышают $\alpha \leq 70\%$ и $\eta \leq 23\%$, соответственно. Эти параметры зависят геометрии разряда, от вложенной в разряд мощности, расхода газа, зазора между электродами. Одним из перспективных путей увеличения эффективности барьерного разряда является наполнение зазора между электродами гранулами из различных материалов, включая катализаторы.

Ключевые слова: барьерный разряд, углекислый газ, диссоциация, плазменный катализ.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-2-109-131

Введение

Растущие потребности современного общества в энергии значительно увеличили потребление углеродосодержащего ископаемого топлива (угля, природного газа и нефти) в беспрецедентных масштабах [1]. Выбросы CO_2 в результате сжигания топлива в энергетике и транспорте негативно влияют на жизнедеятельность человека. В дополнение к неблагоприятным воздействиям на окружающую среду, выбросы CO_2 представляют собой отходы природного источника углерода.

Актуальными проблемами, решаемыми многими исследователями, являются проблема уменьшения эмиссии CO_2 в технологических процессах, а также проблема разложения и утилизации образующегося углекислого газа.

Утилизация CO_2 связана с разработкой высокоэффективной и экономически рентабельной технологии разложения чистого CO_2 и в его смесях с молекулярными и инертными газами. Это позволит использовать CO_2 в качестве исходного сырья для промышленного производства синтетических топлив (синтез-газа $\text{CO}+\text{H}_2$, метана CH_4 и др.) и химических продуктов (метанола CH_3OH , муравьиной кислоты HCOOH и т. д.) [2–8].

Разложение CO_2 может быть произведено различными методами [9–13]. Среди них особое место занимает метод плазмохимического разложения CO_2 с помощью слабоионизованной низкотемпературной плазмы газовых разрядов и гибридные методы с одновременным использованием плазмы и каталитических материалов. Особенностью плазмохимического метода является низкие энергозатраты на разложение CO_2 , компактность газоразрядных устройств и их малая материалоемкость. Разложение CO_2 в различных газовых разрядах до конца не изучено и интенсивно исследуется. Повышенное внимание уделяется применению для разложения CO_2 барьерного разряда (БР) атмосферного давления в дозвуковом потоке газа.

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 10 марта 2022 г.

© Лебедев Ю. А., Шахатов В. А., 2022

В статье представлен аналитический обзор современного состояния исследований разложения CO_2 в барьерном разряде атмосферного давления. Обзор не претендует на полноту и задачей было показать основные тенденции, наблюдаемые при использовании барьерного разряда для разложения CO_2 .

Параметры и конструкция разрядных устройств на основе барьерного разряда для разложения CO_2

Результаты исследований разложения CO_2 в БР атмосферного давления в дозвуковом потоке газа приведены в обзорах [9–13] и в многочисленных оригинальных работах [14–59].

При сравнении устройств для утилизации CO_2 используется ряд критериев. В частности, это степень разложения CO_2 $\alpha(\%)$ и энергетическая эффективность устройства для разложения CO_2 $\eta(\%)$.

Степень разложения CO_2 $\alpha(\%)$ рассчитывается по формуле:

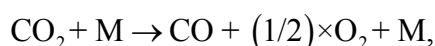
$$\alpha(\%) = \frac{G^{\text{CO}_2}(\text{вх}) - G^{\text{CO}_2}(\text{вых})}{G^{\text{CO}_2}(\text{вх})} \times 100 \%$$

где $G^{\text{CO}_2}(\text{вх})$ и $G^{\text{CO}_2}(\text{вых})$ – массовые расходы CO_2 ($\text{г} \times \text{с}^{-1}$) в на входе и выходе реактора.

Энергетическая эффективность устройства для разложения CO_2 $\eta(\%)$ определяется выражением

$$\eta(\%) = \alpha(\%) \times \frac{\Delta H_{298, \text{eV}}^{\circ}(\text{ОС-О})}{E_{\text{м}}^{\text{eV}}}.$$

Здесь $\Delta H_{298, \text{eV}}^{\circ}(\text{ОС-О})$ является энергией разрыва связи ОС-О результирующей реакции



и составляет 2,9 эВ/молек при 298,15 К. $E_{\text{м}}^{\text{eV}}$ обозначает удельную энергию (в эВ), приходящуюся на одну молекулу CO_2 , поступающую в реактор.

В исследованиях разложения CO_2 в БР широко используются устройства, в которых плазма образуется в зазоре между парой коаксиальных диэлектрических трубок, с проводящими обкладками на внешней поверхности внешней трубки и внутренней поверхности внутренней трубки, а также между коаксиальной внешней кварцевой трубке с проводящей обкладкой на внешней поверхности и внутренним металлическим стержнем.

В таблице приведены данные по характеристикам устройств с БР [14, 48, 51, 55, 59], в которых выполнены систематические исследования разложения CO_2 .

Параметры, приведенные в таблице, служили в качестве исходных данных в теоретических моделях БР, разработанных в [24, 27, 29, 30, 41–44, 49, 50, 59] для исследований механизмов разложения CO_2 .

Численное моделирование и механизм разложения CO_2 в барьерном разряде

В плазме БР в CO_2 и смесях, содержащих CO_2 , характерные значения приведенного электрического поля E/N лежат в диапазоне от 100 Тд до 200 Тд. В этом диапазоне изменения E/N в плазме превалируют плазмохимические реакции с участием высокоэнергетических электронов [9–12, 60–63]. По результатам расчётов средняя энергия $\langle \epsilon \rangle$ и концентрация n_e электронов изменяется в диапазоне от 1 эВ до 10 эВ [61–63] и составляет $\approx 10^{10} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Константы скорости плазмохимических реакций, преимущественно, зависят от величины E/N (или $\langle \epsilon \rangle$) и сечений процессов и реакций.

В [24] показано, что распад молекулы CO_2 в БР через колебательный континуум молекулы имеет второстепенное значение. Энергозатраты электронов обусловлены, главным образом, возбуждением электронных состояний и однократной ионизацией молекулы CO_2 электронным ударом. Нарботка молекулярных ионов ограничивается реакцией рекомбинации с образованием нейтральных молекул CO_2 .

Таблица

Конструкции и параметры разрядных устройств на основе барьерного разряда для разложения CO₂

Характеристики разрядного устройства	Диапазон изменения параметров газового разряда	Ссылка
Пара коаксиальных кварцевых трубок, с проводящими обкладками на внешней и внутренней поверхностях, газ – CO ₂	$p = 500$ Торр, $W = 0,1$ кВт, $G_r = 22$ см ³ /с, $E_V^J = 18\text{--}800$ Дж/см ³ , $\alpha = 3\text{--}30$ %, $\eta = 0,4\text{--}1$ %, $T_g = 415\text{--}515$ К, $T_e = 1\text{--}3$ эВ	[9, 14]
Коаксиальные внешняя кварцевая трубка ($R_1 = 1$ см, $d_e = 2$ мм) с проводящей обкладкой на внешней поверхности и внутренний стальной стержень ($R_3 = 0,6$ см), $f_T = 10\text{--}30$ кГц, $L = 280$ мм, $d_g = 2$ мм, газ – CO ₂	$p = 760$ Торр, $W_A = 0,056\text{--}0,143$ кВт, $G_r = 3,3$ см ³ /с, $V_b = 4,4\text{--}4,8$ кВ, $V_d = 3,6\text{--}4,0$ кВ, $\alpha = 5\text{--}13$ %, $\eta = 3,3\text{--}3,7$ %, $V_A = 5,6\text{--}7,3$ кВ	[55]
Коаксиальные внешняя кварцевая трубка ($R_1 = 1,25$ см, $d_e = 1,5, 2, 2,2$ мм) с проводящей обкладкой на внешней поверхности и внутренний стальной стержень ($R_3 = 0,75\text{--}0,85$ см), $f_T = 8, 9, 10, 11$ кГц, $L = 60, 100, 140$ мм, $d_g = 2,5, 3,0, 3,5$ мм, газ – CO ₂	$p = 760$ Торр, $W_A = 0,01\text{--}0,05$ кВт, $G_r = 0,42\text{--}2,2$ см ³ /с, $\alpha = 12,6\text{--}27,2$ %, $\eta = 2,3\text{--}9$ %, $V_A \leq 30$ кВ	[51]
Пара коаксиальных кварцевых трубок, с проводящими обкладками на внешней ($R_1 = 1,75$ см, $d_e = 1,5$) и внутренней ($R_2 = 1$ см, $d_e = 1,5$ мм) поверхностях, $f_T = 25$ кГц, $L = 173$, $d_g = 7,5$ мм, газ – смесь (100%-X)CO ₂ + XCO ₂ , $0 \leq X \leq 50$ %, гранулы (BaTiO ₃), $d_r = 3$ мм	$p = 760$ Торр, $W_A = 0,046\text{--}0,1$ кВт, $G_r = 0,42\text{--}1,7$ см ³ /с, $\tau_T = 2,1\text{--}4,2$ с, $\alpha = 16$ %, $\eta = 2$ %, $V_A \leq 20$ кВ, $T_W \approx T_g \approx 373$ К	[59]
Коаксиальные внешняя (кварцевая/керамическая Al ₂ O ₃) трубка ($R_1 = 0,85$ см, $d_e = 0$ мм) с проводящей обкладкой на внешней поверхности и внутренний стальной стержень ($R_3 = 0,4, 0,5, 0,6, 0,65$ см), $f_T = 23,5$ кГц, $L = 100$ мм, $d_g = 2, 2,5, 3,5, 4$ мм, газ – CO ₂ , стекловата, кварцевая вата, гранулы (SiO ₂), $d_r = 1,18\text{--}1,25, 1,25\text{--}1,4, 1,6\text{--}1,8, 2,0\text{--}2,24$ мм, гранулы (ZrO ₂), $d_r = 1,18\text{--}1,25, 1,25\text{--}1,4, 1,6\text{--}1,8, 2,0\text{--}2,24$ мм, гранулы (Al ₂ O ₃), $d_r = 1,25\text{--}1,4, 1,6\text{--}1,8, 2,0\text{--}2,24$ мм, гранулы (BaTiO ₃), $d_r = 1,25\text{--}1,4, 1,6\text{--}1,8, 2,0\text{--}2,24$ мм	$p = 760$ Торр, $W = 0,1$ кВт, $W_A = 0,057\text{--}0,061$ кВт, $G_r = 0,8, 3,3$ см ³ /с, $V_b = 0,8\text{--}1,8$ кВ, $\tau_T = 5,52$ с, $\alpha = 25$ %, $\eta = 4,5$ %, $T_W \approx T_g \approx 419$ К	[48]

Примечание. В первом и во втором столбцах перечислены основные элементы конструкции устройства и приведены параметры БР: p – статическое давление газа в реакторе (Торр); f_T – частота прикладываемого высоковольтного напряжения на электроды (кГц); V_A – амплитуда высоковольтного напряжения (кВ); V_b – минимальное значение напряжения пробоя разрядного зазора (кВ); V_d – максимальное значение напряжения на разрядном зазоре во время БР (кВ); G_r – объемный расход газа (см³/с); L и d_g – продольный и поперечный, соответственно, размеры разрядного объема (мм); W – мощность источника питания, подводимая в реактор (кВт); T_W – температура стенки реактора (К); d_r – диаметр сферических гранул, добавляемых в реактор разрядного устройства (мм); τ_T – длительность пребывания частиц в разрядном объеме (с); R_1 и R_2 – внешний радиус внешней и внутренний радиус внутренней, соответственно, трубок реактора (см); d_e – толщина стенки трубки (мм); R_3 – внешний радиус внутреннего электрода (см). Они дополнены результатами определения значений эксплуатационных характеристик разрядного устройства (α и η) и параметров плазмы БР: T_g – поступательная температура газа (К); α – степень разложения CO₂ (%); η – энергетическая эффективность разрядного устройства (%); T_e – температура электронов в БР (эВ); E_V^J – удельная энергия, поглощаемая плазмой барьерного разряда в единице объема (Дж/см³); W_A – активная мощность, поглощаемая плазмой барьерного разряда (кВт).

В работе [29] приведена нестационарная нульмерная столкновительно-излучательная модель БР ($W_V = 10,6 \text{ Вт} \times \text{см}^{-3}$, $T_g = 300 \text{ К}$, $f_T = 35 \text{ кГц}$, $n_e = 5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\tau_L = 0,52\text{--}5,15 \text{ с}$, $E/N \geq 100 \text{ Тд}$) [20, 24] для исследований механизма разложения CO_2 , а также для определения его эксплуатационных характеристик α и η . Особое внимание уделялось описанию колебательной кинетики и плазмохимических реакций с участием возбужденных молекул CO_2 на колебательных уровнях вплоть до предела диссоциации молекулы CO_2 (до 5,5 эВ). Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) определялась в зависимости от E/N с использованием процессов, реакций и сечений столкновений электронов с CO_2 , взятых из [64, 65]. Для процессов колебательного возбуждения молекул CO_2 электронным ударом рассматривались многоквантовые переходы $00^0v_3 \rightarrow 00^0w_3$ между колебательными состояниями (00^0v_3) и (00^0w_3) ассиметричной моды молекулы CO_2 . Константы скоростей процессов и реакций рассчитывались в зависимости от $\langle \epsilon \rangle$ посредством найденной ФРЭЭ. Решение уравнений для концентраций частиц плазмы находилось в зависимости от времени пребывания газа τ_L в разрядном объеме.

В результате расчётов установлено, что значение средней энергии электронов $\langle \epsilon \rangle$ в БР изменяется в диапазоне от 1,4 до 2,2 эВ. Рассчитанное значение колебательной температуры T_3 , соответствующей ассиметричной моде колебаний молекулы CO_2 , составляет 950 К. В БР разложение молекулы CO_2 происходит в результате прямого электронного удара. Вклад реакций с участием CO_2 и колебательно-возбужденных молекул $\text{CO}_2(00^0v_3)$ в скорость разложения CO_2 является незначительным, что подтверждает результаты [24].

В [29] показано, что при включении в модель колебательную кинетику, расчёты не воспроизводят наблюдаемое в эксперименте [15, 20, 22, 23, 26, 30–33, 38–40, 47, 48] уменьшение энергетической эффективности устройства η от удельной энергии E_m^{ev} , которое, особенно, выражено в диапазоне $E_m^{ev} \geq 4 \text{ эВ/молек}$. Рассчитанное значение α возрастает от 6 % до 25 % при увеличении E_m^{ev} от

3,5 до 14 эВ/молек, а значение η изменяется от 4,7 % до 5 %.

В более поздней работе [30] создана упрощенная кинетическая модель разложения CO_2 , включающая 17 реакций с участием 9 химических соединений. Показано, что данная модель воспроизводит основные механизмы разложения CO_2 в БР, установленные в ранних работах [24, 27, 29].

Работа [41] является продолжением [30]. В ней предложена одномерная модель, описывающая в гидродинамическом приближении разложение CO_2 в БР. В модели используется упрощенная кинетическая схема реакций из [30].

В работах [43, 44, 50] выполнен сравнительный анализ данных о сечениях и константах скоростей процессов и реакций, используемых в различных плазмохимических моделях БР. Детальный анализ и обобщение результатов расчётов энергетического спектра электронов с использованием разных моделей выполнен в работах [66, 67].

В недавней работе [59] для интерпретации результатов определения α и η предложена кинетическая модель, на основе которой детально рассмотрен механизм разложения CO_2 в БР ($W = 150 \text{ Вт}$, $f_T = 25 \text{ кГц}$, $G_T = 0,42\text{--}1,7 \text{ см}^3/\text{сек}$, $\tau_T = 4,2\text{--}2,1 \text{ с}$, $E_m^{ev} = 12,8\text{--}29,55 \text{ эВ/молек}$, $T_g = 373 \text{ К}$) в смеси $(100\%-X)\text{CO}_2 + X\text{O}_2$ ($0 \% \leq X \leq 50 \%$) при помещении в реактор сферических гранул из титаната бария BaTiO_3 . Модель основывается на результатах, полученных ранее в [10, 24, 27, 30, 36, 41–44, 49, 50, 54, 57, 68]. В модели принимается во внимание, что добавление гранул в разрядный зазор понижает напряжение пробоя и повышает E/N и $\langle \epsilon \rangle$ в БР [10, 36, 68]. Исходными параметрами в модели являются данные, полученные в [54, 57]. В них найдено, что $\langle \epsilon \rangle$ составляет 5,9 эВ при $E/N = 200 \text{ Тд}$ в реакторе с уплотненным слоем гранул. Средняя энергия электронов $\langle \epsilon \rangle$ увеличивается с ростом E_m^{ev} .

В [59] исследовались зависимости ФРЭЭ, значений $\langle \epsilon \rangle$ и концентрации молекулярного кислорода $[\text{O}_2]$ от E/N с помощью программы, разработанной в [69] для определения ФРЭЭ и её основных моментов. Расчёты ФРЭЭ под-

тверждают вывод [54], основанный на результатах исследований спектров испускания электронно-возбужденных излучающих состояний ионов CO_2^+ о том, что доля высокоэнергичных электронов ($\epsilon \geq 13,8$ эВ) при $E_m^{\text{ev}} = 8,4$ эВ/молек в ФРЭЭ не велика. В [59] установлено, что средняя энергия электронов $\langle \epsilon \rangle$ растет с увеличением E/N . Добавление молекулярного кислорода O_2 к CO_2 приводит увеличению $\langle \epsilon \rangle$. Увеличение содержания молекулярного кислорода X до 50 % в смеси $(100\%-X)\text{CO}_2 + X\text{O}_2$ при $E/n = 100$ Тд приводит к росту $\langle \epsilon \rangle$ с 3,7 эВ до 4 эВ. В результате доля высокоэнергичных электронов в ФРЭЭ увеличивается и, таким образом, повышаются степень разложения CO_2 , концентрации молекул O_2 в электронно-возбужденных состояниях, атомов O в основном (^3P) и в метастабильном (^1D) состояниях, скорости химических реакций, обратных реакциям разложения CO_2 .

Таким образом, результаты, полученные в [24, 27, 29, 41, 42, 49, 59] свидетельствуют о том, что в БР атмосферного давления разложение CO_2 происходит из основного состояния в результате электронного удара, преимущественно, через возбуждение электронных состояний молекулы с последующим её распадом (диссоциативное возбуждение молекулы CO_2). Построение модели разложения CO_2 в многокомпонентной плазме, надежно предсказывающей эксплуатационные характеристики разрядного устройства на основе БР далеко от завершения. Это создаёт дополнительные трудности в определении эксплуатационных характеристик устройства в зависимости от регулируемых параметров БР.

Степень разложения (α) и энергетическая эффективность (η) разрядных устройств на основе барьерного разряда при разложении CO_2 (результаты экспериментов)

В [14] измеренная степень разложения CO_2 в БР при $T_e = 1\text{--}3$ эВ, $T_g = 415\text{--}515$ К, $W = 100$ Вт и $p = 500$ Торр составляет $\alpha \approx 30$ %. При рециркуляции газа в реакторе данное значение α достигалось за время 20 мин, отсчитываемое от времени инициации БР. Показано, что в проточном реакторе с объёмным расходом газа G_r до 22 см³/сек при увеличении удельной энергии E_v^j от 18 до 800 Дж/см³

($E_m^{\text{ev}} = 4,2\text{--}185,8$ эВ/молек) степень разложения CO_2 возрастает α от 3 % до 30 % при одновременном снижении энергетической эффективности устройства η с 1 % до 0,4 %.

Более поздние работы [15–59] посвящены поиску регулируемых параметров БР (f_T , V_A , V_b , V_d , G_r , L , d_g , E_m^{ev} , W_A , T_g , T_w , d_ϵ , ϵ_d , d_T – определения см. в сноске к таблице), при которых α и η принимают максимальные значения. Улучшение эксплуатационных характеристик устройства проводилось посредством усовершенствования конструкции разрядного устройства (материала и геометрии электродов и реактора, источника питания и т. д.) и добавлением к исходному CO_2 аргона Ar, гелия He и молекулярного азота N_2 и кислорода O_2 .

Зависимость α и η от температуры газа T_g и стенки реактора T_w

Константы скоростей химических реакций в газовой фазе и на поверхности реактора зависят от поступательной температуры газа T_g и температуры поверхности реактора T_w , соответственно. Результаты [15, 20, 56] свидетельствуют о том, что эту зависимость необходимо учитывать при разработке устройства на основе БР.

В [15] показано, что при охлаждении реактора БР значение α увеличивалось на 0,5–3 %. Охлаждение реактора осуществлялось за счёт увеличения объёмного расхода газа.

В более поздней работе [20] показано, что предварительный нагрев CO_2 , поступающего в реактор, оказывает незначительное влияние на его степень разложения α . При увеличении температуры T_w стенки реактора с 303 К до 443 К степень разложения CO_2 линейно повышалась с 26 % до 28,5 %.

Зависимость степени разложения CO_2 от температуры T_w , обнаруженная в [20] отличается от результатов [15, 26]. В [26] найдено, что скорость реакции рекомбинации CO и O увеличивается с повышением температуры стенки T_w реактора. Содержание CO на выходе из реактора уменьшается с повышением температуры T_w , что согласуется с результатами (уменьшается степень разложения CO_2) [15].

С учетом результатов [15, 26], в [56] разработано разрядное устройство с охлаждаемым реактором. В [56] установлено, что охлаждение до комнатной температуры реактора увеличивает степень разложения CO_2 на 10 %. Использование охлаждения реактора повышает η в 6 раз по сравнению с подобным устройством без охлаждения. Улучшение производительности устройства в [56] объясняется уменьшением скорости гетерогенной рекомбинации CO и O из-за снижения температуры поверхности реактора.

Таким образом, чтобы обеспечить лучшие эксплуатационные параметры разрядного устройства, температура стенки реактора должна поддерживаться как можно более низкой [11, 47].

Зависимость степени разложения CO_2 и энергетической эффективности устройства от регулируемых параметров БР (f_T , W_A , G_r , L , d_g , d_e , V_A , V_b , V_d и E_m^{ev})

Из подавляющего большинства исследований зависимости эксплуатационных характеристик разрядного устройства от регулируемых параметров БР остановимся на обсуждении результатов работ [51, 55], в которых выполнены систематические исследования зависимостей α и η от параметров БР.

В [55] приведены результаты измерений зависимости α и η от мощности W_A , поглощаемой плазмой БР, и от частоты f_T подаваемого на внутренний электрод реактора высоковольтного напряжения. Плазмохимическим реактором (рис. 1) являлась кварцевая трубка с внутренним и внешним диаметрами 16 мм и 20 мм, соответственно. Она имела по всей длине рубашку охлаждения. Трубка охлаждалась насыщенным раствором NaCl , который служил в качестве заземленного электрода. Внутри кварцевой трубки соосно помещался стальной электрод цилиндрической формы диаметром 12 мм и длиной 280 мм. Высокое напряжение с частотой f_T от 10 кГц до 30 кГц подавалось на внутренний электрод. Максимальная амплитуда напряжения V_A составляла 15 кВ. Размер разрядного промежутка d_g и толщина трубки d_e совпадали и равнялись 2 мм. Объемный расход CO_2 на входе в реак-

тор составлял $G_r = 3,3 \text{ см}^3/\text{сек}$. Компонентный состав газа на выходе реактора определялся в режиме реального времени с помощью газового хроматографа. В газе на выходе присутствовали CO_2 , CO и O_2 . Концентрации CO и атомы кислорода O находились в стехиометрическом соотношении 1:1. Образование углерода не наблюдалось. В [55] показано, что при постоянном объемном расходе углекислого газа $G_r = 3,3 \text{ см}^3/\text{сек}$ с увеличением напряжения на разряде от 5700 В до 7300 В поглощенная плазмой мощность W_A увеличивается от 56 Вт до 143 Вт ($E_m^{ev} = 3,9\text{--}100 \text{ эВ/молек}$). Степень разложения CO_2 увеличивается от $\approx 5 \%$ до $\approx 13 \%$ (при $f_T = 13,5 \text{ кГц}$). Значение η не изменяется и составляет 3,7 %. Зависимость η от E_m^{ev} согласуется с рассчитанной в [29]. Она отличается от соответствующей зависимости, установленной в [11] из обработки экспериментальных данных [15, 20, 22, 23, 26, 30–33, 38–40, 47, 48]. Максимальные значения α_m и η_m составляют $\approx 13 \%$ и $\approx 3,7 \%$, соответственно, при $f_T = 13,5 \text{ кГц}$ и $E_m^{ev} = 100 \text{ эВ/молек}$. Зависимости эксплуатационных характеристик от частоты высоковольтного напряжения, полученные в [55] согласуются с соответствующими зависимостями, представленными в [30, 46].

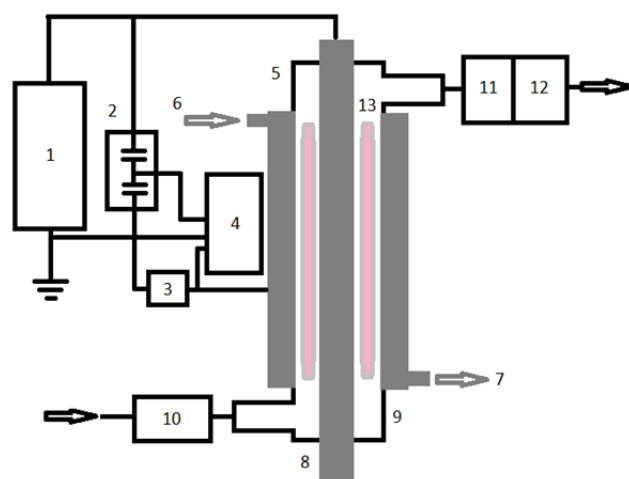


Рис. 1. 1 – источник питания барьерного разряда; 2 – измерительные ёмкости; 3 – измерительное сопротивление; 4 – осциллограф; 5 – реактор; 6 и 7 – подача и истечение проводящего NaCl раствора, соответственно (или внешний заземленный электрод); 8 – внутренний (высоковольтный) электрод; 9 – разрядная трубка; 10 и 11 – газовакуумная система подачи и откачки газа, соответственно; 12 – газовый хроматограф; 13 – разрядный объём

В [18, 30, 46, 55], обнаружена слабая зависимость степени разложения CO_2 и КПД устройства от частоты f_T прикладываемого напряжения в диапазоне 10–50 кГц при постоянной активной мощности W_A БР, несмотря на то, что с повышением частоты возрастает количество нитевидных образований, заполняющих разрядный объём. В [46] установлено, что с увеличением частоты f_T с 16,2 до 28,6 кГц значения α и η снижаются с 22 % до 17,5 % и с 15,3 % до 12,5 %, соответственно при $W_A = 55$ Вт ($E_m^{ev} = 3,9$ эВ/молек) и $G_T = 3,3$ см³/сек. В [55] найдено, что с увеличением частоты f_T от 10 кГц до 20 кГц значения α и η уменьшаются от $\approx 8,2$ % до $\approx 7,2$ % и от $\approx 3,7$ % до $\approx 3,3$ % (при постоянных $W_A = 91$ Вт и $G_T = 3,3$ см³/сек), соответственно. Объяснение наблюдаемой в эксперименте зависимости параметров α и η состоит в том, что при увеличении f_T от 10 кГц до 20 кГц величины напряжений V_b , V_d и V_A понижаются от 4800 В до 4400 В, от 3974 В до 3643 В и от 7000 В до 5600 В, соответственно. В результате, значения заряда Q_{ic} , обусловленного током проводимости, и напряженности электрического поля V_d/d в разрядном зазоре уменьшаются. Доля энергичных электронов в ФРЭЭ, обуславливающих разложение CO_2 в реакции диссоциативного возбуждения молекулы CO_2 уменьшается.

Таким образом, важными параметрами БР являются максимальное значение напряжения на разрядном промежутке V_d и минимальное значение напряжения V_b , приложенного к высоковольтному электроду, выше которого возникает электрический пробой в разрядном зазоре. Величина V_d определяет напряженность электрического поля V_d/d в БР. От величины V_b зависят активная мощность W_A , подводимая в реактор, и значение заряда Q_{ic} , обусловленного током проводимости. Степень разложения CO_2 прямо пропорциональна активной мощности W_A (или заряду Q_{ic} , обусловленному током проводимости) [55]. Это свидетельствует о том, что механизм разложения углекислого газа в БР обусловлен реакцией диссоциативного возбуждения молекулы углекислого газа электронным ударом [10, 24, 27, 29, 30, 41, 42, 49, 55]. Максимальное значение энергетической эффективности разрядного устройства на основе БР получается не высоким по величине [20, 22, 31, 36, 55].

В [51] количество регулируемых параметров, по которым выполнена оптимизация эксплуатационных характеристик разрядного устройства на основе БР, заметно увеличено по сравнению с их количеством из [55]. В ней исследована зависимость степени разложения CO_2 и энергетическая эффективность устройства: от частоты f_T прикладываемого напряжения; объёмного расхода газа G_T ; от удельной энергии E_m^{ev} , подводимой от источника питания в реактор; от длины разряда L , разрядного промежутка d_g и толщины d_e трубки реактора. Для определения относительной значимости параметров БР при оценке α и η созданы регрессионные модели. Предложены различные конструкции внутреннего и внешнего электродов для повышения эксплуатационных параметров разрядного устройства. Реактор атмосферного давления состоял из кварцевой трубки (с внешним диаметром 25 мм и с переменным внутренним диаметром 20–22 мм), внутри которой аксиально расположен электрод (с внешним переменным диаметром 15–17 мм). Величины разрядного зазора d_g и толщины трубки реактора d_e изменялись в диапазонах от 2,5 до 3,5 мм и от 1,5 до 2,5 мм, соответственно. Проводящая обкладка (внешний электрод) крепилась на внешней поверхности кварцевой трубки. В эксперименте, длина внешнего электрода изменялась от 60 до 140 мм. Внешний электрод служил в качестве заземленного электрода. Для исследования влияния конструкции внешнего и внутреннего электродов на разложение CO_2 в эксперименте использовались: стержневой и винтовой внутренние электроды из нержавеющей стали; сетчатый из нержавеющей стали и из алюминиевой фольги внешние электроды. Напряжение V_A (до 30 кВ, частота f_T от 8 кГц до 11 кГц) подавалось от высоковольтного источника на внутренний электрод. Измерялись приложенное напряжение V_A и полный ток разряда I . Мощность W_A , поглощаемая плазмой БР, определялась по площади параллелограмма в вольт-кулоновской характеристике [36, 70]. В качестве исходного газа использовался чистый CO_2 (расход $G_T \sim 0,42$ – $2,2$ см³/сек). Состав газа на выходе из БР в режиме реального времени измерялся с помощью газового хроматографа. Зависимости эксплуатационных характеристик от частоты

высоковольтного напряжения, полученные в [51] согласуются с соответствующими зависимостями, представленными в [30, 46, 47, 55, 71]. В [47, 51] обнаружена слабая зависимость степени разложения CO_2 и КПД устройства от частоты прикладываемого напряжения в диапазоне 8–30 кГц при постоянной активной мощности W_A барьерного разряда. В [47] также найдено, что значения степени разложения CO_2 и КПД разрядного устройства незначительно изменяются при увеличении частоты с 15 до 30 кГц. В [51] показано, что значения α и η для разрядного устройства на основе БР (стержневой внутренний и сетчатый внешний электроды из нержавеющей стали, $E_m^{\text{ев}} = 22,3$ эВ/молек, $W_A = 40$ Вт, $G_r = 0,42$ см³/сек, $L = 100$ мм, $d_g = 2,5$ мм и $d_e = 1,5$ мм) слабо уменьшаются при увеличении частоты f_T в диапазоне от 8 до 11 кГц. Значения α и η находятся в диапазонах от 26 % до 24 % и от 2,9 % и 2,8 %, соответственно. Наблюдаемые в [30, 46, 47, 51, 55, 71] зависимости α и η от частоты БР объясняются уменьшением: максимального значения напряжения на электродах V_A , минимального значения напряжения V_b , выше которого возникает электрический пробой в разрядном зазоре и максимального значения напряжения V_d на разрядном промежутке во время барьерного разряда. В эксперименте [51], исследование зависимости эксплуатационных характеристик устройства от удельной энергии $E_m^{\text{ев}}$ в диапазоне от 24 кДж/л (5,6 эВ/молек) до 120 кДж/л (27,9 эВ/молек) проведено двумя способами: (1) увеличением активной мощности W_A , подводимой в реактор, с 10 до 50 Вт при постоянном объёмном расходе $G_r = 0,42$ см³/сек; (2) при уменьшении объёмного расхода газа G_r с 2,1 см³/сек до 0,42 см³/сек при фиксированной величине активной мощности $W_A = 50$ Вт. Эксперименты выполнены при постоянной частоте $f_T = 9$ кГц. Зависимость α от удельной энергии $E_m^{\text{ев}}$, полученная в [51], подтверждает результаты многочисленных работ [14–50, 52–59]. Зависимость η от величины $E_m^{\text{ев}}$, найденная в [51], отличается от представленной в [55] и совпадает с результатами [14–50, 52–54, 56–59]. В [51] установлено, что η заметно снижается с 9 % до 2,3 % с ростом $E_m^{\text{ев}}$ от 5,6 эВ/молек ($W_A = 10$ Вт) до

27,9 эВ/молек ($W_A = 50$ Вт) в БР (при $G_r = 0,42$ см³/сек, $L = 100$ мм, $d_g = 2,5$ мм и $d_e = 1,5$ мм). Степень разложения углекислого газа α с ростом удельной энергии $E_m^{\text{ев}}$ увеличивается от 17,4 % до 22,4 %. С ростом удельной энергии наблюдалось увеличение количества и амплитуды импульсов тока проводимости, что ведет к увеличению степени разложения CO_2 . С уменьшением объёмного расхода газа G_r от 2,1 см³/сек до 0,42 см³/сек и с увеличением удельной энергии $E_m^{\text{ев}}$ от 5,6 эВ/молек до 27,9 эВ/молек в БР (при $W_A = 50$ Вт, $L = 100$ мм, $d_g = 2,5$ мм и $d_e = 1,5$ мм) степень разложения углекислого газа α растёт с 12,6 % до 22,4 %, а энергетическая эффективность η падает от 6,6 % до 2,3 %. Максимальное значение $\alpha_m \approx 22,4$ % наблюдается при минимальном объёмном расходе газа $G_r = 0,42$ см³/сек. При фиксированных параметрах БР, увеличение G_r уменьшает время пребывания частиц газа в разрядной области. В результате, степень разложения CO_2 уменьшается, а энергетическая эффективность разрядного устройства η возрастает.

Таким образом, характер изменения α и η и их значения зависят от способа изменения удельной энергии $E_m^{\text{ев}}$ (при изменении напряжения на электродах и постоянном расходе, или при изменении расхода газа и постоянном напряжении). Регулирование удельной энергией за счёт изменения объёмного расхода газа оказывает большее влияние на α и η , чем изменение активной мощности, подводимой в реактор.

Результаты работы [51] подтверждают данные, полученные ранее в [22, 30], о том, что η и α зависят от значений продольного и поперечного размеров разрядного объёма при одной и той же величине удельной энергии. В [30] найдено, что при определенном размере разрядного зазора ($\approx 3,3$ мм) в нём образуется минимальное количество стримеров. В результате, эффективная величина разрядного объёма, в котором разлагается CO_2 , уменьшается. Значения η и α уменьшаются. В [51] обнаружено, что (при $f_T = 9$ кГц, $E_m^{\text{ев}} = 5,6$ –27,9 эВ/молек, $G_r = 0,42$ см³/сек, $L = 100$ мм и $d_e = 1,5$ мм) увеличение размера разрядного промежутка d_g от 2,5 мм до 3,5 мм снижает как энергетическую эффективность разрядно-

го устройства (стержневой внутренний и сетчатый внешний электроды из нержавеющей стали), так и степень разложения CO_2 . При 5,6 эВ/молек и увеличении d_g от 2,5 мм до 3,5 мм величины α и η уменьшаются от 17,3 % до 13,7 % и от 9,2 % до 7,2 %, соответственно. При более высоком значении удельной энергии 27,9 эВ/молек, подобное увеличение d_g приводило к снижению α с 22,1 % до 16,8 %, а η с 2,4 % до 1,8 %. Увеличение разрядного зазора приводит [72]: к повышению времени пребывания газа в разрядном объеме; снижению удельной энергии, поглощенной плазмой в единице объема; незначительному уменьшению величины заряда, обусловленного током смещения и током проводимости БР. В [72] предполагается, что в большем зазоре возникает «частичный разряд». Стримеры не могут обеспечить образование микроразряда, шунтирующего разрядный промежуток. Это приводит к снижению α и η . Образование «частичного разряда» играет более заметную негативную роль в разложении CO_2 , чем положительная роль, связанная с увеличением времени пребывания газа в разрядном объеме. В [51] показано, что (при $f_T = 9$ кГц, $E_m^{ev} = 24\text{--}120$ кДж/л (5,6–27,9 эВ/молек), $G_T = 0,42$ см³/сек, $d_g = 2,5$ мм и $d_e = 1,5$ мм) увеличение значения продольного размера разрядного объема L повышает как η , так и α . При 5,6 эВ/молек и увеличении L от 60 мм до 140 мм значения α и η повышаются от 15,6 % до 18,8 % и от 8,2 % до 9,8 %, соответственно. При более высоком значении удельной энергии 27,9 эВ/молек, увеличение L приводит к росту α с 19 % до 25,2 %, а η с 2,2 % до 3 %. Наблюдаемые зависимости α и η от длины разрядного объема L объясняются конкуренцией следующих явлений [51, 73]: 1) увеличением разрядного объема за счёт длины внутреннего металлического электрода L приводит к росту времени пребывания реагентов τ_L в разрядном объеме; 2) охлаждением разрядного объема в результате теплопроводности; 3) уменьшением удельной энергии E_m^{ev} (при постоянной величине мощности W_A , подводимой в реактор).

Результаты работ [17, 18, 23, 39, 47, 51] указывают на то, что эксплуатационные характеристики разрядного устройства зависят

от материала и толщины диэлектрической изоляции электродов d_e . В [17, 18, 23] созданы новые диэлектрические материалы $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ с добавкой материала 0,5 мас.% $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и стекла 0,5–5 мас.% $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Материалы рекомендуются для применения в качестве диэлектрической изоляции электродов. В [17, 18] показано, что использование $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ с добавкой 0,5 мас.% $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ в качестве диэлектрической изоляции электродов увеличивает α в 9 раз по сравнению с тем, что получается при использовании кремнеземного стекла. В более поздней работе [23] установлено, что применение материала $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ с добавками стекла 5 мас.% $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ приводит к увеличению α в 2,6 раза, а η повышается в 3 раза по сравнению с тем, что получается при использовании $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ с добавками стекла 0,5 мас.% $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Улучшение эксплуатационных характеристик устройства связано с образованием нитевидного типа БР, характеризующегося высокими значениями импульсами тока проводимости при более низком выходном напряжении источника питания БР.

Таким образом, результаты работ [17, 18, 23] показывают, что диэлектрические материалы $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ с добавкой 0,5 мас.% $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и с добавками стекла 0,5–5 мас.% $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ позволяют повысить значения α и η при более низких напряжениях на высоковольтном электроде.

В [30] установлено, что физико-химические свойства БР слабо зависят от того, используется ли в качестве диэлектрической изоляции электродов кварц (SiO_2) или оксид алюминия (Al_2O_3) в широком диапазоне изменения параметров БР. Отмечается, что барьерный разряд является более стабильным при использовании в качестве диэлектрической изоляции электродов Al_2O_3 . В [39], при исследовании осаждения на диэлектрическом покрытии проводящего слоя, отмечено, что проводимость диэлектрического покрытия является важным параметром, влияющим на физико-химические свойства БР. Результаты [39] подтверждают выводы [17, 18, 23]. Результаты [47] свидетельствуют о том, что увеличение толщины диэлектрической изоляции электродов приводит к более высоким значениям α и η .

Это является справедливым при использовании в качестве диэлектрической изоляции электродов оксида алюминия Al_2O_3 или кварца SiO_2 вместо муллита (соединения Al_2O_3 с SiO_2) и пирекса (закаленного боросиликатного стекла, изготовленного из чистого песка 80 %, соды 4 %, оксида алюминия 2,5 % и бора 13 %). Данные, полученные в [51] не подтверждают результаты [47]. В ней установлено, что (при $f_T = 9$ кГц, $E_m^{ev} = 5,6\text{--}27,9$ эВ/молек, $G_r = 0,42$ см³/сек, $d_g = 2,5$ мм и $L = 100$ мм) с увеличением толщины кварцевой трубки d_e степень разложения углекислого газа α и энергетическая эффективность разрядного устройства (стержневой внутренний и сетчатый внешний электроды из нержавеющей стали) η снижаются при фиксированном значении удельной энергии E_m^{ev} . При $E_m^{ev} = 5,6$ эВ/молек и увеличении d_e от 1,5 мм до 2,5 мм величины α и η уменьшаются от 17,2 % до 14 % и от 9,2 % до 7,2 %, соответственно. При более высоком значении удельной энергии $E_m^{ev} = 27,9$ эВ/молек, увеличение d_e приводит к уменьшению α с 22,4 % до 18,8 %, а η с 2,8 % до 2 %. Зависимости значений α и η от d_e , наблюдаемые в [51], объясняются на основе результатов [72] уменьшением времени пребывания газа в разрядном объеме t_L и величины заряда, обусловленного током смещения и током проводимости БР. В эксперименте [51], величина разрядного зазора поддерживалась постоянной. Уменьшение времени пребывания газа в разрядном объеме обусловлено тем, что разрядный объем убывал на 10,3 % за счёт одновременного уменьшения внутреннего диаметра внешней кварцевой трубки и внешнего диаметра внутреннего электрода.

Таким образом, значения α и η для БР зависят от внешних параметров разряда: частоты приложения высокого напряжения f_T ; мощности W_A , подводимой в реактор; объемного расхода газа G_r ; продольного размера разрядного объема L ; разрядного зазора d_g ; толщины диэлектрического барьера d_e . Для увеличения α и η необходимо поддерживать высокие значения времени пребывания газа в разрядном объеме и заряда, обусловленного током смещения и током проводимости БР. В [51] предложены эмпирические соотношения для описания зависимости α и η от регу-

лируемых параметров БР, которые получены из обработки экспериментальных данных посредством регрессионных моделей:

$$\alpha = 34,3401 \times |f_T|^{-0,0448} \times |W_A|^{0,1634} \times |G_r|^{-0,3839} \times |L|^{0,2527} \times |d_g|^{-0,6999} \times |d_e|^{-0,3593},$$

$$\eta = 6,4876 \times |f_T|^{-0,0415} \times |W_A|^{-0,8367} \times |G_r|^{0,6158} \times |L|^{0,531} \times |d_g|^{-0,7004} \times |d_e|^{-0,3605}.$$

Здесь числовые коэффициенты и показатели степени получены в результате многопараметрической подгонки произведения функций $|f_T|^{a_i}$, $|W_A|^{b_i}$, $|G_r|^{c_i}$, $|L|^{d_i}$, $|d_g|^{e_i}$ и $|d_e|^{f_i}$ методом наименьших квадратов для значений α и η , измеренных в эксперименте. Эмпирические соотношения справедливы в следующих диапазонах изменения регулируемых параметров: $f_T = 8\text{--}11$ кГц, $W_A = 10\text{--}50$ Вт, $G_r = 25\text{--}125$ мл/мин (0,42–2,1 см³/сек), $L = 60\text{--}140$ мм, $d_g = 2,5\text{--}3,5$ мм и $d_e = 1,5\text{--}2,5$ мм. Экспериментальные результаты совпадают с прогнозируемыми данными α и η с максимальной относительной ошибкой ≈ 6 %. Эмпирические соотношения определяют относительную значимость регулируемых параметров разрядного устройства при оценке α и η , которые расположены в ряду уменьшения значимости:

$$G_r \approx W_A > d_g > L > d_e > f_T.$$

Повышение α и η посредством усовершенствования конструкции реактора

В [15, 21, 34, 47, 51] предприняты усилия по улучшению эксплуатационных характеристик разрядного устройства за счёт усовершенствования конструкции реактора. В [15] исследована зависимость степени разложения CO_2 в БР от материала высоковольтного электрода (Cu, Au, Rh, Fe, Pt и Pd). При использовании высоковольтных электродов, изготовленных из Cu и Au, α увеличивается в 1,5 раза по сравнению с тем, что получается при применении электрода, сделанного из Fe. Энергетическая эффективность разрядного устройства увеличивается в 3 раза при применении высоковольтного электрода, изготовленного

из Au по сравнению с тем, что получается при использовании электрода из Rh при тех же условиях. Отметим, что материалы различаются по стоимости и подверженности химической коррозии и ионно-плазменному распылению. Относительная значимость влияния материала на эксплуатационные характеристики разрядного устройства отражается следующей иерархией [15]:

$$\text{Cu} > \text{Au} > \text{Rh} > \text{Fe} \approx \text{Pt} \approx \text{Pd}.$$

В [21, 34, 47] разработан и усовершенствован микроплазменный реактор поверхностного БР, в котором для разложения CO_2 применяются в регенеративном режиме твердооксидный электролизерный элемент и импульсный источник питания. Применение в [34] микроплазменного реактора поверхностного БР позволило выполнить разложение CO_2 в электрическом поле большем по величине, чем в обычном БР, а также получить более высокие значения концентраций химически активных соединений по сравнению с соответствующими концентрациями, образующимися в обычном БР. Сочетание твердооксидного электролизерного элемента и импульсного источника питания исключает протекание обратных химических реакций, приводящих к образованию O_2 . Степень разложения CO_2 увеличивается в 4 раза по сравнению с той, что наблюдается в обычном БР [21]. В [51] обнаружено, что (при $f_T = 9$ кГц, $E_m^{\text{eV}} = 5,6\text{--}27,9$ эВ/молек, $G_r = 0,42$ см³/сек, $d_g = 2,5$ мм, $d_e = 1,5$ мм и $L = 100$ мм) при замене стержневого внутреннего и сетчатого внешнего электродов из нержавеющей стали на соответствующие винтовой электрод из нержавеющей стали и электрод из алюминиевой фольги α и η повышаются. При фиксированной низкой удельной энергии 5,6 эВ/молек величины α и η увеличиваются от 17,2 % до 20 % и от 10 % до 10,4 %, соответственно. При высокой удельной энергии 27,9 эВ/молек подобная замена электродов приводит к увеличению α и η от 22 % до 27,2 % и от 2,4 % до 2,8 %, соответственно. Улучшение эксплуатационных характеристик разрядного устройства при замене электродов объясняется увеличением количества микроразрядов, амплитуды импульсов тока в цепи питания БР и заряда.

Острые края винтового электрода усиливают локальное электрическое поле вблизи внутреннего электрода. В результате, интенсивные микроразряды образуются вблизи края винтового электрода, которые обеспечивают увеличение α и η .

Таким образом, результаты исследований [18, 20, 22, 30, 32, 34, 36, 39, 45, 74, 75] зависимости α и η от удельной энергии E_m^{eV} и объемного расхода газа G_r указывают на неоднозначный выбор его оптимальных параметров. Требуется компромисс между энергозатратами и производительностью утилизации CO_2 [76]: при высокой удельной энергии E_m^{eV} обеспечивается максимальное значение степени разложения CO_2 при низкой величине энергетической эффективности разрядного устройства. Напротив, при низком значении удельной энергии E_m^{eV} получается минимальное значение степени разложения CO_2 при высокой величине энергетической эффективности разрядного устройства. Подобная проблема возникает при оптимизации разрядного устройства на основе тлеющего разряда атмосферного давления [74] и коронного разряда [77].

Зависимость α и η от содержания в исходной газовой смеси молекулярных газов (азота N_2 , кислорода O_2) и инертных газов (аргона Ar, гелия He)

В [15, 19, 27, 31] установлено, что разбавление инертными газами CO_2 облегчает инициацию БР за счёт образования атомов Ar и He в метастабильных состояниях и их участия в ступенчатых реакциях ионизации электронами. С увеличением содержания инертных газов в смеси с CO_2 степень разложения CO_2 в БР увеличивается. Разбавление приводит к уменьшению производительности процесса разложения CO_2 . Подобные явления наблюдаются при разбавлении CO_2 аргоном Ar в емкостном ВЧ-разряде [78], в скользящей дуге [79] и в импульсном коронном разряде наносекундной длительности [80]. В [25] исследовано разложение CO_2 в БР с уплотненным слоем гранул из титаната бария BaTiO_3 . Установлено, что низкоэнергетичные электроны ($< 5,5$ эВ) ФРЭЭ, не участвуют в реакции раз-

ложения молекул CO_2 электронным ударом. Значительная доля мощности источника питания разряда, подводимой в реактор, в результате неупругих столкновений низкоэнергетичных электронов с частицами плазмы, затрачивается на возбуждение вращательных, колебательных степеней свободы молекулы CO_2 и внутренних степеней свободы газов (аргона Ar, гелия He, молекулярного азота N_2 и кислорода O_2), которыми разбавляется углекислый газ CO_2 . Вклад в разложение CO_2 реакций с участием колебательно возбужденных молекул CO_2 , азота N_2 и кислорода O_2 ограничивается VT и VV – процессами [24]. Рост поступательной температуры газа обуславливает уменьшение α в БР.

В [37] обнаружено, что значения α и η в смеси молекулярного азота N_2 с CO_2 (50% CO_2 + 50% N_2) совпадают с соответствующими значениями в чистом CO_2 . Это обусловлено тем, что более низкое содержание CO_2 в смеси вследствие разбавления CO_2 молекулярным азотом компенсируется увеличением скорости разложения углекислого газа за счёт реакций с участием молекул азота в метастабильных состояниях. Отмечается, что нежелательными побочными продуктами реакций с участием молекул N_2 и CO_2 являются закись азота N_2O и оксиды азота NO_x (монооксид NO и диоксид NO_2 азота) с концентрациями в диапазоне нескольких 100 ppm (на миллион частиц плазмообразующего газа приходится 100 молекул NO_x), приводящие к загрязнению окружающей среды. В [54, 57] предприняты усилия по улучшению эксплуатационных характеристик разрядного устройства за счёт разбавления CO_2 молекулярным азотом (20% CO_2 + 80% N_2) или аргоном (20% CO_2 + 80%Ar) и добавлении в реактор гранул из титаната бария BaTiO_3 . Установлено, что степень разложения CO_2 увеличивается с ростом содержания N_2 или Ar при постоянном значении удельной энергии $E_m^{\text{ev}} = 8,4$ эВ/молек. Объяснение состоит в том, что разбавление CO_2 молекулярным азотом N_2 (20% CO_2 + 80% N_2) или аргоном Ar (20% CO_2 + 80%Ar) приводит к уменьшению величины напряжения пробоя на разрядном промежутке и увеличению концентрации и средней энергии электронов в БР. Особый интерес представляют результаты недавней

работы [59], в которой для увеличения α и η предложено уменьшить скорость обратной реакции разложения углекислого газа за счёт создания избыточного содержания молекулярного кислорода O_2 в плазме БР в CO_2 и размещения в реакторе гранул из титаната бария BaTiO_3 . Реактор БР атмосферного давления ($p = 760$ Торр) состоял из двух коаксиальных кварцевых трубок, расположенных одна внутри другой. Один сетчатый электрод из нержавеющей стали крепился на внутренней поверхности внутренней кварцевой трубки, а другой располагался на внешней поверхности внешней кварцевой трубки. Разрядный объем реактора заполнялся сферическими гранулами из титаната бария BaTiO_3 (диаметр: 3 мм; диэлектрическая проницаемость $\epsilon \sim 1000$). Объем заполнения составлял $\approx 100 \text{ см}^3$. Объем пустоты реактора равнялся $\approx 35 \text{ см}^3$. Температура стенки реактора $T_w \approx 373 \text{ К}$. Поступательная температура газа на выходе из реактора измерялась посредством термопары. Значение поступательной температуры T_g не превышало температуру стенки реактора. Выходная мощность источника питания барьерного разряда W изменялась до 150 Вт, амплитуда высокого напряжения V_A , подаваемого на электроды, изменялась до 20 кВ на частоте $f_T = 25 \text{ кГц}$. Активная мощность W_A , поглощённая плазмой БР, определялась путем интегрирования произведения напряжения и тока. В реактор подавалась газовая смесь (100%-X) CO_2 +X O_2 , $0\% \leq X \leq 50\%$. Суммарный объемный расход смеси газов G_r изменялся от $0,42 \text{ см}^3/\text{сек}$ до $1,7 \text{ см}^3/\text{сек}$. Удельная энергия E_m^{ev} , приходящаяся на одну молекулу исходного углекислого газа, изменялась двумя способами: при изменении активной мощности W_A (изменение напряжения V_A на электродах) от 46 до 106 Вт и постоянном объемном расходе смеси газов $G_r = 0,8 \text{ см}^3/\text{сек}$, а также при объемного расхода смеси газов от $0,8 \text{ см}^3/\text{сек}$ до $1,7 \text{ см}^3/\text{сек}$ ($\tau_T = 4,2\text{--}2,1 \text{ с}$) и постоянном значении активной мощности $W_A = 86 \text{ Вт}$. Соответствующие значения удельной энергии E_m^{ev} лежали в диапазонах от 12,8 эВ/молек до 29,5 эВ/молек и от 12 эВ/молек до 24 эВ/молек. Для определения компонентного состава продуктов разложения смеси газов в БР использовались

газовая хроматография и абсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Установлено, что влияние разбавления CO_2 молекулярным O_2 на разложение CO_2 отличается от соответствующего влияния газовых добавок N_2 , Ar и He , обнаруженного в [15, 19, 25, 27, 31, 37, 54, 57]. Степень разложения CO_2 от содержания O_2 в смеси изменяется немонотонно. С увеличением содержания O_2 в смеси до 5 % степень разложения углекислого газа α в БР ($G_k = 0,8 \text{ см}^3/\text{сек}$, $\tau_T = 4,2 \text{ с}$, $W_A = 86 \text{ Вт}$, $p = 760 \text{ Торр}$, $f_T = 25 \text{ кГц}$, $E_m^{\text{ев}} = 24 \text{ эВ/молек}$) незначительно возрастает с 16 % до 17 %. При дальнейшем увеличении содержания O_2 до 50 % степень разложения углекислого газа α уменьшается до 11 %. Образование углерода не наблюдается. В [59] подтверждены результаты исследований [24, 26, 54, 57], которые свидетельствуют о том, что при разложении CO_2 продуктами реакций являются CO , O_2 и O_3 . Различия в значениях α , полученных посредством регулирования выходной мощности источника питания или объемного расхода смеси, не наблюдается. Увеличение $E_m^{\text{ев}}$ от 12 эВ/молек до 29,5 эВ/молек приводит к монотонному возрастанию степени разложения углекислого газа α от $\approx 7,5 \%$ до 20 %. В [59] установлено, что значения η уменьшаются с ростом процентного содержания молекулярного кислорода в смеси $(100\% - X)\text{CO}_2 + X\text{O}_2$. Полученный результат в [59] согласуется с результатами [31, 37, 54]. В [31, 37, 54] установлено, что разбавление CO_2 молекулярным азотом N_2 или аргоном Ar снижает η как в реакторе с уплотненным слоем гранул из титаната бария BaTiO_3 , так и без гранул. В разряде образуются активные возбужденные состояния молекулярного азота N_2 или аргона Ar , которые учувствуют в реакциях, повышающих скорость разложения CO_2 . В [59] отмечается, что в разряде также образуются атомы кислорода $\text{O}(^3\text{P}, ^1\text{D})$ и молекулы озона O_3 , реакции с участием которых с одной стороны повышают результирующую скорость восстановления CO_2 в плазме. С другой стороны, реакция рекомбинации атомов O и разложения озона O_3 , процессы тушения метастабильного состояния атома кислорода ^1D понижают скорости обратных реакций разло-

жения CO_2 . Увеличение процентного содержания молекулярного кислорода O_2 до 5 % незначительно снижало величину η . Величина η , полученная в [59], составляет 2 % в чистом CO_2 . Она уменьшается при разбавлении CO_2 молекулярным кислородом O_2 .

Плазменный катализ/фотокатализ при разложении CO_2 в барьерном разряде

Метод плазменно-каталитического разложения CO_2 (такой термин сейчас широко используется), основан на применении электрических разрядов и каталитических материалов и позволяет объединить достоинства каталитического и плазменного методов разложения CO_2 [10, 68, 81, 82]. Он считается одним из перспективных направлений для увеличения значений α и η [11, 12].

Взаимодействие электрического поля с гранулами, которыми заполняется реактор, приводит к тому, что в зависимости от формы, пористости и диэлектрической проницаемости гранул локальное электрическое поле становится неоднородным и большим по величине, чем внешнее приложенное поле [10]. Локальная напряженность электрического поля вблизи точек контакта между гранулами, гранулами и поверхностями внешней и внутренней трубок может быть в $10\text{--}10^4$ раза выше, чем в промежутке между гранулами, в зависимости от угла контакта, кривизны и диэлектрической проницаемости гранул [68, 81]. Установлено, что увеличение диэлектрической проницаемости гранул ϵ_r с 1 до 1000 может привести к увеличению напряженности электрического поля в 1,5 раза вблизи точек контакта между гранулами, гранулами и поверхностями внешней и внутренней трубок. Дальнейший рост ϵ_r не увеличивает напряженность электрического поля [81]. В [82] показано, что плазменно-каталитическое разложение веществ при решении экологических задач позволяет повысить, одновременно, энергетическую эффективность разрядного устройства и селективность выхода целевых продуктов реакций по сравнению с теми, что получаются при разложении веществ с помощью только БР или при применении только каталитических

материалов. Для повышения энергетической эффективности разрядного устройства η на основе БР и селективности выхода целевых продуктов реакций в [83–91] выполнены исследования разложения CO_2 в смесях с метаном CH_4 , парами воды H_2O и с молекулярным водородом H_2 при внесении в реактор гранул из различных материалов. Разложение чистого CO_2 в БР исследовалось при заполнении реактора: силикагелем, гранулами из кварца SiO_2 и титаната кальция CaTiO_3 [22, 48]; стеклянными гранулами [28]; кварцевым песком, гранулами из оксидов магния MgO и кальция CaO [32]; гранулами из диоксида циркония ZrO_2 [33, 48]; гранулами из титаната бария BaTiO_3 [28, 36, 40, 48]; кварцевой ватой и гранулами из керамики Al_2O_3 [32, 48]; стекловатой и гранулами из кварца SiO_2 [48]; фотокатализатором $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$ [45]; катализаторами $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [52], Ni/SiO_2 [53], $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [56] и $\text{y}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{y} = \text{Fe}/\text{Ce}$) [58]. В [32, 92] найдено, что максимальные значения α и η получаются при применении диоксида циркония ZrO_2 и оксида кальция CaO . Добавление в реактор гранул из материалов ZrO_2 и CaO обеспечивает ту же энергетическую эффективность разрядного устройства, что без его наличия в реакторе, но позволяет увеличить степень разложения углекислого газа α . Например, заполнение реактора гранулами из ZrO_2 позволяет увеличить значение степени разложения CO_2 ($\alpha = 38\%$) в два раза по сравнению с соответствующим значением без добавления гранул. Значения α и η , полученные в [32, 92], находятся в диапазоне от 30–45 % и 5–10 %, соответственно. В [22, 36, 40, 45] приведены результаты измерений α и η при добавлении в реактор гранул из титаната бария BaTiO_3 и кальция CaTiO_3 . В [22] показано, что диэлектрические свойства и морфология сферических гранул (диаметром 0,42–0,84 мм) из кальция CaTiO_3 играют важную роль в разложении CO_2 . Максимальные значения α_m и η_m составляют 20,5 % и 4,8 %, соответственно, при удельной энергии $E_m^{\text{eV}} = 12,3$ эВ/молек. В [45] описано разложение CO_2 в БР с фотокатализатором $\text{TiO}_2/\text{BaTiO}_3$. Отмечается, что интенсивность УФ-излучения барьерного разряда незначительна по сравнению с интенсивностью (20–60 мВт/см²) внешнего ультрафиолетового ис-

точника излучения (ксеноновая лампа, $\lambda = 310\text{--}380$ нм), применяемого для активации фотокатализаторов. Это позволило повысить значения эксплуатационных характеристик до $\alpha = 27\%\text{--}38,3\%$ и $\eta = 12,2\%\text{--}17\%$ (при $E_m^{\text{eV}} = 6,5$ эВ/молек) по сравнению с соответствующими значениями без использования фотокатализатора. Установлено, что увеличение значений α и η при плазменном фотокатализе превосходит соответствующие значения, полученные только при фотокатализе разложения CO_2 или с использованием только БР. В [40] обнаружено, что размер гранул из титаната бария BaTiO_3 (180 мкм до 300 мкм) и степень заполнения ими разрядного объема влияют на параметры БР и состав продуктов реакций. При использовании гранул малых размеров (180 мкм) степень разложения CO_2 увеличивается до $\alpha \approx 70\%$. Напряжение пробоя разрядного зазора повышается. В [36] установлено, что наличие сферических гранул из титаната бария BaTiO_3 улучшает эксплуатационные характеристики разрядного устройства. Для гранул с диаметром 1 мм значения α и η составляют 30 % и 6,3 % при $E_m^{\text{eV}} = 13,9$ эВ/молек. Добавление гранул из титаната бария BaTiO_3 в реактор увеличивает среднее электрическое поле и среднюю энергию электронов, по сравнению с соответствующими параметрами БР в пустом реакторе. Это вызывает повышение степени разложения CO_2 . В [52] исследовано разложение CO_2 в БР в CO_2 при заполнении разрядного объема катализатором $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Использование катализатора приводит к более высоким значениям $\alpha = 29\%$ и $\eta = 4,5\%$ (при $E_m^{\text{eV}} = 18,5$ эВ/молек), чем при добавлении в реактор гранул из оксида алюминия Al_2O_3 . Увеличение α и η объясняется авторами уменьшением скорости поверхностной реакции рекомбинации CO и O в CO_2 , обусловленное действием катализатора. В [53] исследовалось разложение CO_2 в БР при добавлении в реактор катализатора Ni/SiO_2 . При применении катализатора получаются более высокие значения степени разложения ($\alpha = 23,5\%$ и $\eta = 3,4\%$ при $E_m^{\text{eV}} = 30,7$ эВ/молек), чем при добавлении в реактор гранул из титаната бария BaTiO_3 или из стекла. В [56] отмечается, что использование

катализатора $\text{g-C}_3\text{N}_4$ увеличивает значения эксплуатационных характеристик разложения CO_2 в БР в 2 раза по сравнению с соответствующими значениями, полученными при разложении CO_2 в БР. Значения α и η составляют 17 % и 8,9 % при $E_m^{\text{cv}} = 5,6$ эВ/молек. В [58] сообщается о зависимости значений α и η от соотношения мольных долей Fe/Ce в катализаторе с материалом – носителем оксида железа (Fe_2O_3), активированным церием Ce. Максимальные значения $\alpha_m = 24,5$ % и $\eta_m = 13,6$ % получены при использовании катализатора $\text{y-Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием $\text{y} = 5\text{Fe}5\text{Ce}$. Значение α_m в два раза превышает соответствующее значение, достигнутое при использовании $\text{y} = 10\text{Fe}$ ($\alpha = 13,3$ %). Повышение α объяснено образованием большего количества кислородных вакансий и повышенной подвижностью кислорода на поверхности катализатора $\text{y} = 5\text{Fe}5\text{Ce}$.

Отдельного обсуждения заслуживают результаты работы [48], в которой приведены систематические исследования плазменного катализа разложения CO_2 в БР атмосферного давления. Подробно исследованы зависимости α и η от материала и диаметра сферических гранул d_r , добавляемых в реактор, от диэлектрического изолятора электродов и размера междуэлектродного зазора d_g . Материал и гранулы, добавляемые в реактор, включали стекловату, кварцевую вату и сферические гранулы из разных материалов. Реактор состоял из трубки, изготовленной из диэлектрического материала глинозёма Al_2O_3 или кварца SiO_2 (рис. 2). Разрядный зазор d_g менялся в зависимости от диаметра внутреннего электрода и составлял 4,5 мм, 3,5 мм, 2,5 мм и 2 мм, соответственно. Реактор заполнялся сферическими гранулами из кварца SiO_2 (диаметр 1,18–1,4 мм), из стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония ZrO_2 (диаметр 1,4–1,8 мм), из глинозёма Al_2O_3 (диаметр 2,0–2,24 мм), а также гранулами из титаната бария BaTiO_3 . Стекловата или кварцевая вата размещались на входе и выходе реактора за пределами разрядного объёма для предотвращения перемещения гранул из-за протока продуктов разложения CO_2 . Свойства гранул (кислотность поверхности, распределение по объемам и размерам пор, шероховатость по-

верхности) детально исследовались. Гранулы дегазировались в высоком вакууме при нагреве.

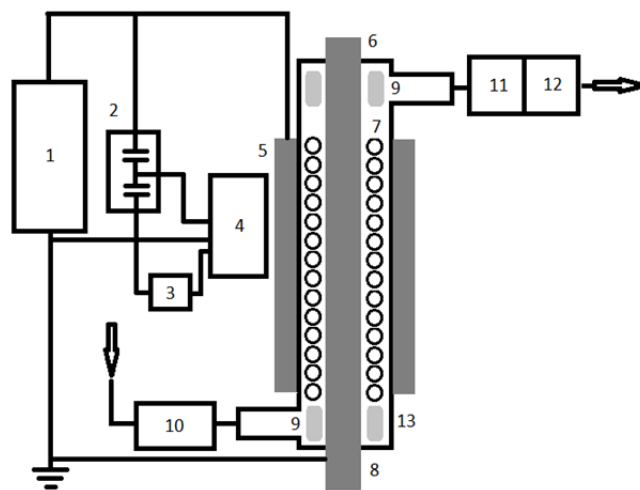


Рис. 2. 1 – источник питания барьерного разряда ($f_T = 23,5$ кГц); 2 – измерительные ёмкости; 3 – измерительное сопротивление; 4 – осциллограф; 5 – внешний высоковольтный электрод; 6 – внутренний (заземленный) электрод (диаметр 8 мм, 10 мм, 12 мм или 13 мм); 7 – гранулы; 8 – внутренний (заземленный) электрод; 9 – кварцевая вата (или стекловата); 10 и 11 – газовая вакуумная система подачи и откачки газа, соответственно; 12 – газовый хроматограф; 13 – разрядная трубка

Объёмный расход CO_2 на входе в реактор при наличии гранул в разрядном объёме составляла $0,83$ см³/сек. Время пребывания газа в разрядном объёме составляло $\tau_T = 5,52$ с. Чтобы обеспечить время пребывания частиц газа в разрядной области без гранул, равное соответствующему времени при $G_T = 0,83$ см³/сек, объёмный расход газа увеличивался и составлял $3,3$ см³/сек. Увеличение объёмного расхода объясняется тем, что добавление гранул в реактор уменьшает время пребывания частиц газа в разрядном объёме τ_T при неизменном объёмном расходе газа. Измерялись напряжение на внешнем электроде, полный ток разряда, активная мощность W_A , поглощаемая плазмой БР (определялась по площади параллелограмма в вольт-кулоновской характеристике). Температура стенки трубки реактора и внешнего электрода определялась из измерений интенсивности инфракрасного излучения и составляла ≈ 419 К. Компонентный состав газа на выходе из реактора анализировался с помощью газового хроматографа. На выходе разряда регистрировались CO_2 , CO , O_2 . Осаждение углерода на

внутреннем электроде, поверхностях трубки реактора и сферических гранул не обнаружено. В [48] установлено, что для трех различных размеров сферических гранул (с диаметрами 1,25–1,4 мм, 1,6–1,8 мм и 2,0–2,24 мм), изготовленных из титаната бария BaTiO_3 , полученные значения $\alpha = 13,8\%$ и $\eta = 2,6\%$, $\alpha = 14,6\%$ и $\eta = 2,9\%$ и $\alpha = 17,2\%$ и $\eta = 3,4\%$ БР ($f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 0,83$ см³/сек) больше, чем соответствующие характеристики устройства $\alpha = 4,7\%$ и $\eta = 1,9\%$ при отсутствии гранул в разрядном объеме ($f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм) с тем же объемным расходом газа $G_r = 0,83$ см³/сек. При $G_r = 3,3$ см³/сек значения $\eta = 2,6\%$ и $\eta = 2,9\%$, определенные для гранул из титаната бария BaTiO_3 с диаметрами 1,25–1,4 мм и 1,6–1,8 мм, оказываются меньше, чем соответствующее значение $\eta = 3,2\%$, полученное при отсутствии гранул в разрядной области с сопоставимым временем пребывания газа ($\tau_T \approx 5,52$ с, $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм). С повышением размера диаметра гранул 2,0–2,24 мм $\eta = 3,4\%$ становится больше, чем соответствующее значение $\eta = 3,2\%$ без заполнения гранулами реактор. Степень разложения CO_2 , измеренная в БР без гранул в реакторе составляет $\alpha = 9,8\%$ при $\tau_T \approx 5,52$ с, $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм и $G_r = 3,3$ см³/сек и всегда меньше, чем соответствующее значение $\alpha = 13,8\%$ – $17,2\%$ при наличии в реакторе БР ($f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 0,83$ см³/сек) гранул из титаната бария BaTiO_3 с диаметрами 1,25–1,4 мм, 1,6–1,8 мм и 2,0–2,24 мм. Аналогичные результаты получены для гранул, изготовленных из глинозёма Al_2O_3 с максимальным диаметром 2,0–2,24 мм. Степень разложения CO_2 при заполнении разрядного объема гранулами из глинозёма Al_2O_3 , приблизительно, совпадает с соответствующим значением, полученным для гранул из титаната бария BaTiO_3 и составляет $\alpha = 17\%$. Энергетическая эффективность разрядного устройства БР при $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 0,83$ см³/сек, определенная при наличии гранул из Al_2O_3 составляет $\eta = 3,4\%$ и всегда больше, чем соответствующие значения $\eta = 1,9\%$ и $3,2\%$, определенные без гранул в реакторе для условий БР при $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r =$

$= 0,83$ см³/сек и $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм и $G_r = 3,3$ см³/сек, соответственно.

Таким образом, добавление сферических гранул из титаната бария BaTiO_3 и глинозёма Al_2O_3 с максимальным диаметром (2,0–2,24 мм) улучшают эксплуатационные характеристики БР.

При добавлении в разрядный объем БР ($f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 0,83$ см³/сек) сферических гранул, изготовленных из кварца SiO_2 и диоксида циркония ZrO_2 с диаметрами 1,25–1,4 мм, 1,6–1,8 мм и 2,0–2,24 мм, а также гранул из глинозёма Al_2O_3 с диаметрами 1,25–1,4 мм и 1,6–1,8 мм значения α и η уменьшаются по сравнению с соответствующими значениями $\alpha = 13,8$ – $17,2\%$ и $\eta = 2,6$ – $3,4\%$, $\alpha = 17\%$ и $\eta = 3,4\%$ и $\alpha = 9,8\%$ и $\eta = 1,9\%$, полученными для гранул из титаната бария BaTiO_3 с диаметрами 1,25–1,4 мм, 1,6–1,8 мм и 2,0–2,24 мм и глинозёма Al_2O_3 с диаметром 2,0–2,24 мм и при отсутствии гранул в разрядном объеме БР при $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 0,83$ см³/сек. При добавлении в разрядный объем гранул из кварца SiO_2 , диоксида циркония ZrO_2 и глинозёма Al_2O_3 с диаметром 1,25–1,4 мм степень разложения CO_2 ($\alpha = 5,5\%$, $5,6\%$ и $7,6\%$, соответственно) в БР при $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 0,83$ см³/сек превышает соответствующее значение ($\alpha = 4,7\%$), измеренное при отсутствии гранул в разрядном объеме БР при $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 3,3$ см³/сек и одинаковом времени пребывания газа $\tau_T \approx 5,52$ с в реакторе. Напротив, энергетическая эффективность БР ($\eta = 1\%$, $1,2\%$ и $1,4\%$) при $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 0,83$ см³/сек и добавлении гранул из кварца SiO_2 , диоксида циркония ZrO_2 и глинозёма Al_2O_3 в разрядный объем оказывается меньше, чем $\eta = 3,2\%$ для БР без гранул при $\tau_T \approx 5,52$ с, $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 3,3$ см³/сек. С увлечением диаметра (1,6–1,8 мм до 2,0–2,24 мм) гранул из кварца SiO_2 измеренные значения $\alpha = 3,3\%$ и $4,7\%$, и $\eta = 0,6\%$ и $0,8\%$ становятся меньше, чем значения $\alpha = 4,7\%$ и $\eta = 3,2\%$ при отсутствии гранул в БР и $\tau_T \approx 5,52$ с, $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 3,3$ см³/сек. Для гранул из диоксида циркония ZrO_2 и глинозёма Al_2O_3 с диаметрами 1,6–1,8 мм измеренные значения степени разло-

жения углекислого газа $\alpha = 4,9\%$ и $8,5\%$, соответственно, превышают значение $\alpha = 4,7\%$, измеренное при отсутствии гранул в разрядном объеме. Энергетическая эффективность устройства $\eta = 0,9\%$ и $1,7\%$ для гранул из диоксида циркония ZrO_2 и глинозёма Al_2O_3 , соответственно, всегда меньше, чем значение $\eta = 3,2\%$ при отсутствии гранул в реакторе БР и $\tau_T \approx 5,52$ с, $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 3,3$ см³/сек). При добавлении в реактор БР гранул из диоксида циркония ZrO_2 с максимальным диаметром 2,0–2,24 мм при $f_T = 23,5$ кГц, $W_A = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 0,83$ см³/сек эксплуатационные параметры устройства α и η принимают значения $7,5\%$ и $1,4\%$, соответственно. Степень разложения CO_2 больше, чем $\alpha = 4,7\%$, а энергетическая эффективность меньше, чем $\eta = 3,2\%$ при отсутствии гранул в разрядном объеме.

Таким образом, максимальные значения степени разложения углекислого газа $\alpha_m \approx 17\%$ и энергетической эффективности устройства $\eta_m \approx 3,4\%$ получаются при добавлении в реактор БР гранул из титаната бария $BaTiO_3$ и глинозёма Al_2O_3 с диаметром 2,0–2,24 мм при $f_T = 23,5$ кГц, $W = 100$ Вт, $d_g = 4,5$ мм, $G_r = 0,83$ см³/сек.

В [48] найдено, что активная мощность W_A слабо зависит от материала гранул: для гранул SiO_2 61 ± 1 Вт; для гранул ZrO_2 57 ± 5 Вт; для гранул Al_2O_3 60 ± 4 Вт; для гранул $BaTiO_3$ 61 ± 3 Вт. Напряжение пробоя разрядного объема V_b , заполненного гранулами, зависит от их диэлектрической проницаемости ϵ_r гранул, как обнаружено в [93]: $V_b = 1,47$ кВ для кварца SiO_2 ($\epsilon_r = 3,9$); $V_b = 0,82$ кВ для диоксида циркония ZrO_2 ($\epsilon_r = 25$); $V_b = 1,84$ кВ для глинозёма Al_2O_3 ($\epsilon_r = 9,1$); $V_b = 0,97$ кВ для титаната бария $BaTiO_3$ ($\epsilon_r = 4000$).

В [48] установлено, что при заполнении реактора гранулами из кварца SiO_2 получают минимальные значения α и η . При добавлении в реактор гранул из диоксида циркония ZrO_2 , глинозёма Al_2O_3 и титаната бария $BaTiO_3$ наблюдается повышение значений эксплуатационных характеристик разрядного устройства α и η в указанной последовательности. Зависимость параметров α и η от размера и физико-химических характеристик материала гранул не является линейной. В [33] показано, что пространственное распределе-

ние параметров БР определяется расположением контактов между различными гранулами и между гранулами и поверхностью стенки реактора. Приложенная разность потенциалов между электродами реактора БР вызывает поляризацию гранул и повышает напряженность электрического поля вблизи точек контакта, что приводит к увеличению средней энергии электронов [94]. Значения α возрастают с увеличением диэлектрической проницаемости ϵ_r от 3,9 (для кварца SiO_2) до 4000 (для титаната бария $BaTiO_3$). Результаты измерений α для материалов диоксида циркония ZrO_2 и глинозёма Al_2O_3 не подтверждают эту зависимость. Установленные зависимости α от диаметра гранул d_r для материалов глинозёма Al_2O_3 , титаната бария $BaTiO_3$ и кварца SiO_2 , диоксида циркония ZrO_2 также различаются. В [93] разработана модель БР в гелии при заполнении реактора гранулами с заданной диэлектрической проницаемостью. Показано, что пространственное распределение концентрации и средней энергии электронов в разрядном зазоре, тока проводимости, напряженности электрического поля зависит диэлектрической проницаемости гранул ϵ_r , но не от их размера.

В [48] самые высокие показатели α и η получены при использовании самых крупных сферических гранул (2,0–2,24 мм) из титаната бария $BaTiO_3$ (см. таблицу). В соответствии с результатами моделирования, полученными в [93], напряженность электрического поля усиливается при увеличении диэлектрической проницаемости, но не будет усиливаться при увеличении размера гранул $BaTiO_3$. Расчёты показывают, что одновременное повышение величины диэлектрической проницаемости и диаметра сферических гранул приведет к повышению электрического поля и концентрации электронов. В результате улучшаться эксплуатационные характеристики разрядного устройства. В [93, 95] обнаружено, что увеличение шероховатости поверхности гранул приводит к повышению значений α и η . Нелинейный характер зависимости значений α и η от шероховатости поверхности гранул свидетельствует о том, что величины α и η определяются также кислотностью и площадью поверхности, удельной и молярной теплоемкостью, общим объемом и размером открытых пор гранул.

Напряженность электрического поля также определяется пористостью и размером пор гранул [48]. Пористость сферических гранул из глинозёма Al_2O_3 создается в процессе их спекания при 1540°C . В [48] найдено, что гранулы из кварца SiO_2 и диоксида циркония ZrO_2 имеют очень низкую пористость, тогда как гранулы глинозёма Al_2O_3 и титаната бария BaTiO_3 имеют более высокую пористость. Значение среднего размера поры для гранул из глинозёма Al_2O_3 составляет $0,08\text{ мкм}$. Оно на порядок по величине меньше, чем средний размер поры $0,87\text{ мкм}$ для гранул из титаната бария BaTiO_3 . В [96] показано, что плазма газового разряда не образуется в порах с размером $0,87\text{ мкм}$. В [97] не исключается, что стримеры могут проникать во внутрь поры. На краях пор гранулы напряженность поля усиливается.

Таким образом, значения α и η при дообавлении гранул в реактор зависят от их пористости. Увеличение значений α и η особенно выражено для гранул из глинозёма Al_2O_3 и из титаната бария BaTiO_3 .

В [48] обнаружено, что для гранул, изготовленных из кварца SiO_2 , значения α и η изменяются немонотонно от их размера и в следующем порядке: $1,6\text{--}1,8\text{ мм} < 2,0\text{--}2,24\text{ мм} < 1,25\text{--}1,4\text{ мм}$. Для гранул, изготовленных из диоксида циркония ZrO_2 , также наблюдается немонотонная зависимость значений α и η от их размера. Значений α и η увеличиваются в следующем порядке изменения их диаметра: $1,6\text{--}1,8\text{ мм} < 1,25\text{--}1,4\text{ мм} < 2,24\text{ мм}$. Для гранул, изготовленных из глинозёма Al_2O_3 и титаната бария BaTiO_3 , значения α и η монотонно увеличиваются с ростом размера гранул $1,25\text{--}1,4\text{ мм} < 1,6\text{--}1,8\text{ мм} < 2,24\text{ мм}$. Объяснение наблюдаемой зависимости α и η от материала и размера гранул, добавляемых в реактор, состоит в следующем. Повышение значений α и η обусловлено изменением пространственного распределения напряженности электрического поля в реакторе в результате наведенной поляризации и накопления зарядов на поверхности диэлектрических сферических гранул. Пространственное распределение напряженности электрического поля зависит от угла контакта между гранулами и между гранулами и поверхностью трубки реактора, от числа точек контактов, от кривизны

и диэлектрической проницаемости гранул [33, 93, 98]. В [33, 98] показано, что число точек контактов увеличивается с уменьшением размера гранул.

Таким образом, увеличение диэлектрической проницаемости гранул [93] и уменьшение их размеров [33, 98] приводит к повышению значений α и η .

Согласно результатам [48], количество накопленного заряда на поверхности диэлектрических сферических гранул уменьшается с увеличением размеров гранул и объема реактора, незаполненного гранулами. Концентрация свободных электронов, участвующих в реакции разложения CO_2 , возрастает с увеличением размера гранул. В результате, значения α и η повышаются. В [48] приведены результаты определения значений α и η для постоянного соотношения между средним размером гранулы и размером разрядного зазора, но с изменяющимися размерами и для постоянного размера гранулы, но изменяющегося размера зазора; для постоянного размера зазора, но изменяющегося размером гранулы. Обнаружено, что в БР при $f_T = 23,5\text{ кГц}$, $G_T = 0,83\text{ см}^3/\text{сек}$ и $W = 100\text{ Вт}$ значения α и η растут от 18% до 26% и от 3% до 4% , соответственно, при изменении активной мощности W_A в диапазоне $\approx 67\text{--}68\text{ Вт}$ и увеличении размеров разрядного зазора от 2 мм до $3,5\text{ мм}$ и гранул из титаната бария BaTiO_3 ($1,18\text{--}1,25\text{ мм}$, $1,4\text{--}1,6\text{ мм}$ и $2,0\text{--}2,24\text{ мм}$) при постоянном соотношении между ними ($\approx 0,6$). При уменьшении соотношения размера гранулы к размеру зазора от $0,6$ до $0,5$ значения α и η понижаются от 26% до 20% и от 4% до $3,3\%$, соответственно. Размер гранул сохранялся постоянным и лежал в диапазоне $2\text{--}2,24\text{ мм}$, а размер разрядного зазора увеличивался от $3,5\text{ мм}$ до $4,5\text{ мм}$. В результате, данные получались при большем количестве гранул в разрядном объеме. При увеличении соотношения размера гранулы к размеру зазора от $0,3$ до $0,5$ значения α и η повышаются от 16% до 20% и от $2,6\%$ до $3,3\%$, соответственно. Размер разрядного зазора оставался постоянным $4,5\text{ мм}$, а размер гранул увеличивался от $1,25\text{--}1,4\text{ мм}$ до $2\text{--}2,24\text{ мм}$. Максимальные значения $\alpha_m = 20\%$ и $\eta_m = 3,3\%$ при $d_g = 4,5\text{ мм}$ меньше, чем соответствующие значения $\alpha_m = 26\%$ и $\eta_m = 4\%$ при $d_g = 3,5\text{ мм}$.

Заметное изменение α и η при увеличении размера гранул при постоянном соотношении размера гранулы к размеру зазора обусловлено сохраняющимся количеством гранул в реакторе и, следовательно, количеством точек контакта между гранулами и гранулами и стенкой трубки реактора. В случае постоянного размера зазора количество точек контакта будет уменьшаться при увеличении размера гранулы.

Таким образом, лучшие эксплуатационные параметры разрядного устройства на основе барьерного разряда при добавлении гранул из титаната бария BaTiO_3 в реактор получаются с учетом оптимизации соотношения размеров гранул и разрядного зазора [48]. Данный вывод подтверждается результатами [33], в которой исследовалась зависимость эксплуатационных характеристик устройства от размеров разрядного зазора и гранул из диоксида циркония ZrO_2 , добавляемых в реактор. Для гранул из диоксида циркония ZrO_2 лучшие эксплуатационные характеристики получаются при соотношении размера гранулы к размеру зазора 0,3. Важно подчеркнуть, что для достижения максимальных эксплуатационных характеристик устройства α и η требуется дополнительно учитывать множество параметров: размер разрядного зазора; пустоты между гранулами (их количество и размеры); количество точек контакта между гранулами и между гранулами и трубкой реактора.

Работы [32, 48] посвящены исследованиям зависимости эксплуатационных характеристик устройства от наличия или отсутствия стеклянной/кварцевой ваты, добавляемой в реактор. В [32] в исследованиях использовался БР при объемном расходе газа $G_r = 0,3 \text{ см}^3/\text{сек}$, частоте $f_T = 18 \text{ кГц}$ и разрядном зазоре $d_g = 0,6 \text{ мм}$. В качестве внешнего электрода использовалась алюминиевая фольга. Установлено, что при отсутствии кварцевой ваты в реакторе $\alpha = 14,6 \%$, а при её добавлении в реактор $\alpha = 24,4 \%$. В [48] определение эксплуатационных характеристик выполнено при отсутствии стекловаты или кварцевой ваты в реакторе, при размещении стекловаты на входе и выходе реактора за пределами разрядного объема, а также в реакторе, полностью заполненном стекловатой. Мощность W , подводимая в реактор на частоте $23,5 \text{ кГц}$, равнялась

100 Вт при разрядном зазоре 4,5 мм. Активная мощность W_A , поглощаемая плазмой барьерного разряда, составляла $67 \pm 2 \text{ Вт}$. Эксперименты выполнены при двух различных объемных расходах газа $G_r = 0,83 \text{ см}^3/\text{сек}$ и $3,3 \text{ см}^3/\text{сек}$. Установлено, что значения α и η , определенные при наличии и отсутствии стеклянной ваты в реакторе, в пределах погрешности определения совпадают. Степени разложения CO_2 , измеренные при $G_r = 0,83 \text{ см}^3/\text{сек}$ и $3,3 \text{ см}^3/\text{сек}$ составляют 10–11 % и 5–6 %, соответственно. Энергетическая эффективность разрядного устройства лежит в диапазонах 1,7–1,9 % и 3–4 % при тех же расходах газа. Результаты [48] объясняются авторами тем, что зависимость эксплуатационных характеристик разрядного устройства от времени пребывания газа в разрядном объеме играет более важную роль, чем их зависимость от напряженности электрического поля в реакторе при размещении в реакторе стекловаты (из материала кварца SiO_2), характеризующейся низким значением диэлектрической проницаемости. Различие результатов, полученных в [32] и [48], объясняется отличием параметров БР и конструкциями разрядных устройств. Основное различие между конструкциями разрядных устройств заключается в размерах разрядных зазоров 4,5 мм [48] и 0,6 мм [32]. Чтобы объяснить, различие результатов [48] и [32], в [48] выполнены исследования разложения CO_2 при различных размерах разрядного зазора d_g : 268 мкм, 455 мкм, 705 мкм и 1230 мкм. Найдено, что с уменьшением размера зазора d_g степень разложения углекислого газа α увеличивается в пустом реакторе от 11 % до 54 % и при добавлении в реактор стекловаты (или кварцевой ваты) от 10 % до 47 %. Это объясняется усилением электрического поля и увеличением средней энергии электронов с уменьшением разрядного зазора [94]. Чтобы обеспечить одинаковое время пребывания в разрядном объеме газа, приблизительно, 7,5 с при отсутствии и наличии стекловаты в реакторе (в диапазоне изменения разрядного зазора 268–1230 мкм), в [48] эксперименты выполнены при различных значениях объемном расходе газа. Показано, что значения $\alpha = 54 \%$ и 51% , измеренные при отсутствии стекловаты/кварцевой ваты в реакторе при размерах разрядного зазора $d_g = 268$

мкм и 455 мкм, соответственно, больше, чем при заполнении реактора стекловатой $\alpha = 49\%$ и 48% . С увеличением размера разрядного зазора ($d_g = 705$ и 1230 мкм), значения $\alpha = 35,6\%$ и 30% , измеренные при отсутствии стекловаты в реакторе оказываются меньше, чем при заполнении реактора стекловатой $\alpha = 46,7\%$ и $48,8\%$. Это согласуется с результатами [32]. В [48], для сравнения с данными из [32], приведены результаты измерений α и η в БР ($W = 100$ Вт, $G_r = 0,83$ см³/сек, $f_T = 23,5$ кГц, внутренний электрод из нержавеющей стали, $d_g = 4,5$ мм) от материала диэлектрической трубки реактора и материала ваты, добавляемой в реактор. Внешний электрод, как и в [32], был выполнен из алюминиевой фольги. Значения α и η , измеренные в случае заполнения стеклянной трубки ватой из стекла и кварца слабо различаются и составляют $\alpha = 10,5\%$ и $\eta = 1,7\%$ и $\alpha = 9,8\%$ и $\eta = 1,4\%$, соответственно. Они оказываются меньше, чем соответствующие значения $\alpha \approx 11\%$ и $\eta \approx 1,9\%$ при отсутствии кварцевой/стеклянной ваты в реакторе. При замене стеклянной трубки на кварцевую, значения α и η , полученные в случае заполнения реактора стеклянной и кварцевой ватой, составляют $\alpha = 7,2\%$, $\eta = 1,4\%$ и $\alpha = 9,8\%$, $\eta = 1,1\%$, соответственно. Они меньше, чем соответствующие значения ($\alpha \approx 11\%$ и $\eta \approx 1,9\%$), полученные для случая пустого реактора.

Таким образом, в [48] показано, что значения α и η незначительно зависят от материала ваты, добавляемой в реактор. Результаты, полученные в [48], согласуются с соответствующими результатами исследований риформинга CH_4 с CO_2 [99].

В [48] исследована зависимость значений α и η от диэлектрического материала трубки реактора (кварц SiO_2 /глинозём Al_2O_3) и материала сферических гранул (диаметром $1,6$ – $1,8$ мм, кварц SiO_2 /глинозём Al_2O_3), добавляемых в реактор БР ($W = 100$ Вт, $G_r = 0,83$ см³/сек, $f_T = 23,5$ кГц, внутренний электрод из нержавеющей стали, $d_g = 4,5$ мм). Установлено, что α и η , измеренные в реакторах из кварца (SiO_2) и глинозёма (Al_2O_3), содержащих гранулы из кварца (SiO_2), слабо различаются и составляют $\alpha = 2,9\%$, $\eta = 0,4\%$ и $\alpha = 3,8\%$,

$\eta = 0,6\%$, соответственно. Данное заключение справедливо и в случае заполнения реактора гранулами из глинозёма Al_2O_3 . Значения α и η для реактора, сделанного из кварца, составляют $\alpha = 10,6\%$ и $\eta = 2,6\%$, соответственно, и совпадают в пределах погрешности с соответствующими значениями $\alpha = 9,7\%$ и $\eta = 1,7\%$, измеренными в реакторе, выполненного из глинозёма Al_2O_3 .

Для дальнейшего улучшения эксплуатационных характеристик разрядного устройства на основе БР для разложения CO_2 : необходим поиск оптимального катализатора, наносимого на гранулы; требуется увеличить количество точек контакта между гранулами и между гранулами и поверхностью трубки реактора при сохранении максимального объема пустот и соотношения размера гранул и разрядного зазора. Приведенные результаты показывают, метод плазменного катализа разложения CO_2 является потенциально интересным.

Заключение

Таким образом, полученные в экспериментах с БР максимальные значения степени разложения CO_2 и энергетической эффективности разрядного устройства степень разложения углекислого газа α и энергетическая эффективность устройства η не превышают $\alpha \leq 70\%$ и $\eta \leq 23\%$, соответственно. Заметим, что максимальные значения параметров не достигаются одновременно. Экспериментальные и теоретические исследования механизма разложения углекислого газа показывают, что распад молекулы отличается от термического: разложение углекислого газа CO_2 происходит в неравновесных условиях в результате диссоциативного возбуждения молекулы углекислого газа электронным ударом. Вкладом реакций с участием колебательно-возбужденных молекул CO_2 в скорость разложения CO_2 можно пренебречь. Для улучшения характеристик разрядного устройства на основе БР необходимо совершенствовать конструкции разрядного устройства: поддерживать температуру стенки реактора как можно более низкой, обеспечивать высокие значения времени пребывания газа в разрядном объеме и заряда, обусловленного током проводимости и т. д.

В настоящее время, перспективным направлением для повышения α и η в БР, как и в других типах разряда, является применение плазменно-каталитических систем. При этом нужно отметить, что во многих случаях объем БР заполняется гранулами из материалов, которые в общепринятом смысле не являются катализаторами. Изменение эффективности устройств на основе БР в этом случае достигается изменением их электродинамических характеристик и не связано с катализом, как таковым. Заметим, что и в случае применения наполнителей с катализатором (как правило, металлы) тоже изменяются электродинамические характеристики разрядного устройства, и трудно разделить это влияние от чисто каталитического эффекта в разложении углекислого газа. Эта проблема требует дальнейшего исследования.

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

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. B. M. Smirnov, Sov. Phys. Usp. **126**, 527 (1978).
2. C. S. Song, Catal. Today **115**, 2 (2006).
3. G. Centi and S. Perathoner, Catal. Today **148**, 191 (2009).
4. I. Omae, Coord. Chem. Rev. **256**, 1384 (2012).
5. 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).
6. E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazabal, and J. Perez-Ramirez, Energy Environ. Sci. **6**, 3112 (2013).
7. M. Mikkelsen, M. Jorgensen, and F. C. Krebs, Energy Environ. Sci. **3**, 43 (2010).
8. P. Lahijani, Z. A. Zainal, M. Mohammadi, and A. R. Mohamed, Renew. Sustain. Energy Rev. **41**, 615 (2015).
9. V. D. Rusanov and A. A. Fridman, *Physics of chemically active plasma*. (Nauka, Moscow, 1984) [in Russian].
10. A. Fridman, *Plasma chemistry*. (Cambridge University Press, New York, 2008).
11. R. Snoeckx and A. Bogaerts, Chemical Society Reviews **46**, 5805 (2017).
12. A. George, B. Shen, M. Craven, Y. Wang, D. Kang, C. Wu, and X. Tu, Renewable and Sustainable Energy Reviews **135**, 109702 (2021).
13. Yu. A. Lebedev and V. A. Shakhatov, Journal of Applied Chemistry **95**, 39 (2022).
14. Yu. P. Andreev, Soviet Journal of Physical Chemistry **38**, 794 (1964).
15. J. Wang, G. Xia, A. Huang, S. L. Suib, Y. Hayashi, and H. Matsumoto, J. Catal. **185**, 152 (1999).
16. R. X. Li, Y. Yamaguchi, Y. Shu, T. Qing, and T. Sato, Solid State Ionics **172**, 235 (2004).
17. R. X. Li, Q. Tang, S. Yin, and T. Sato, Fuel Process. Technol. **87**, 617 (2006).
18. R. Li, Q. Tang, S. Yin, and T. Sato, Appl. Phys. Lett. **90**, 131502 (2007).
19. R. J. Leiweke and B. N. Ganguly, Appl. Phys. Lett. **90**, 241 (2007).
20. S. Paulussen, B. Verheyde, X. Tu, C. D. Bie, T. Martens, D. Petrovic, A. Bogaerts, and B. Sels, Plasma Sources Sci Technol. **19**, 034015 (2010).
21. Y. Tagawa, S. Mori, M. Suzuki, I. Yamanaka, T. Obara, J. Ryu, and Y. Kato, Kagaku Kogaku Ronbunshu **37**, 114 (2011).
22. Q. Yu, M. Kong, T. Liu, J. Fei, and X. Zheng, Plasma Chem. Plasma Process. **32**, 153 (2012).
23. S. Wang, Y. Zhang, X. Liu, and X. Wang, Plasma Chem. Plasma Process. **32**, 979 (2012).
24. R. Aerts, T. Martens, and A. Bogaerts, J. Phys. Chem. C **116**, 23257 (2012).
25. A. Michelmore, D. A. Steele, J. D. Whittle, J. W. Bradley, and R. D. Short, RSC Adv. **3**, 13540 (2013).
26. F. Brehmer, S. Welzel, R. M. C. M. Van De Sanden, and R. Engeln, J. Appl. Phys. **116**, 123303 (2014).
27. M. A. Lindon and E. E. Scime, Front. Phys. **2**, 1 (2014).
28. D. Mei, X. Zhu, Y.-L. He, J. D. Yan, and X. Tu, Plasma Sources Sci. Technol. **24**, 15011 (2014).
29. T. Kozak and A. Bogaerts, Plasma Sources Sci. Technol. **23**, 045004 (2014).
30. R. Aerts, W. Somers, A. Bogaerts, ChemSusChem. **8**, 702 (2015).
31. M. Ramakers, I. Michielsen, R. Aerts, V. Meynen, and A. Bogaerts, Plasma Process Polym. **12**, 755 (2015).
32. X. Duan, Z. Hu, Y. Li, and B. Wang, AIChE **61**, 898 (2015).
33. K. Van Laer and A. Bogaerts, Energy Technol. **3**, 1038 (2015).
34. X. Duan, Y. Li, W. Ge, and B. Wang, Greenhouse Gases: Sci. Technol. **5**, 131 (2015).
35. R. Snoeckx, Y. X. Zeng, X. Tu, and A. Bogaerts, RSC Adv. **5**, 29799 (2015).
36. D. H. Mei, X. B. Zhu, Y. L. He, J. D. Yan, and X. Tu, Plasma Sources Sci. Technol. **24**, 015011 (2015).
37. R. Snoeckx, S. Heijkers, K. V. Wesenbeeck, S. Lenaerts, and A. Bogaerts, Energy Environ. Sci. **9**, 999 (2016).
38. M. Schiorlin, R. Klink, and R. Brandenburg, Eur. Phys. J.: Appl. Phys. **75**, 1 (2016).
39. I. Belov, S. Paulussen, and A. Bogaerts, Plasma Sources Sci. Technol. **25**, 15023 (2016).
40. T. Butterworth, R. Elder, and R. Allen, Chem. Eng. J. **293**, 55 (2016).
41. S. Ponduri, M. M. Becker, S. Welzel, M. C. M. Van De Sanden, D. Loffhagen, and R. Engeln, J. Appl. Phys. **119**, 093301 (2016).
42. A. Bogaerts, C. De Bie, R. Snoeckx, and T. Kozak, Plasma Processes Polym. **14**, e201600070 (2016).

43. M. Grofulovic, L. L. Alves, and V. Guerra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 395207 (2016).
44. A. Bogaerts, W. Wang, A. Berthelot, and V. Guerra, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25**, 55016 (2016).
45. D. Mei, X. Zhu, C. Wu, B. Ashford, P. T. Williams, and X. Tu, *Appl. Catal. B Environ.* **182**, 525 (2016).
46. A. Ozkan, T. Dufour, T. Silva, N. Britun, R. Snyders, A. Bogaerts, et al., *Plasma Sources Sci. Technol.* **25**, 025013 (2016).
47. A. Ozkan, A. Bogaerts, and F. Reniers, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 84004 (2017).
48. I. Michiels, Y. Uytendhouwen, J. Pye, B. Michiels, J. Mertens, F. Reniers, V. Meynen, and A. Bogaerts, *Chem. Eng. J.* **326**, 477 (2017).
49. A. Bogaerts, A. Berthelot, S. Heijckers, St. Kolev, R. Snoeckx, S. Sun, G. Trenchev, K. Van Laer, and W. Wang, *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**, 063001 (2017).
50. P. Koelman, S. Heijckers, S. T. Mousavi, W. Graef, D. Mihailova, T. Kozak, A. Bogaerts, and J. van Dijk, *Plasma Processes Polym.* **14**, 1600155 (2017).
51. D. Mei and X. Tu, *J. of CO₂ Utilization* **19**, 68 (2017).
52. D. Mei and X. Tu, *Chem. Phys. Chem.* **18**, 3253 (2017).
53. K. Zhang, G. R. Zhang, X. T. Liu, A. N. Phan, and K. Luo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 3204 (2017).
54. S. J. Xu, J. C. Whitehead, and P. A. Martin, *Chem. Eng. J.* **327**, 764 (2017).
55. P. Chen, J. Shen, T. Ran, T. Yang, and Y. Yin, *Plasma Sci. Technol.* **19**, 125505 (2017).
56. N. Lu, D. Sun, C. Zhang, N. Jiang, K. Shang, X. Bao, et al., *J. Phys. D Appl. Phys.* **51**, 094001 (2018).
57. S. J. Xu, P. Khalaf, P. A. Martin, and J. C. Whitehead, *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**, 075009 (2018).
58. B. Ashford, Y. Wang, C.-K. Poh, L. Chen, and X. Tu, *Appl. Catal. B Environ.* **276**, 119110 (2020).
59. K. Zhang and A. P. Harvey, *Chemical Engineering Journal* **405**, 126625 (2021).
60. V. G. Samoilovich, V. I. Gibalov, and K. V. Kozlov, *Physical chemistry of barrier discharge*. (Publishing House of Moscow State University, Moscow, 1989).
61. B. Eliasson and U. Kogelschatz, *Plasmas IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 309 (1991).
62. B. Eliasson, W. Egli, and U. Kogelschatz, *Pure Appl. Chem.* **66**, U1766 (1994).
63. U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Process.* **23**, 1 (2003).
64. J. J. Lowke, A. V. Phelps, and B. W. Irwin, *J. Appl. Phys.* **44**, 4664 (1973).
65. T. G. Beuthe and J. S. Chang, *Japan. J. Appl. Phys.* **36**, 4997 (1997).
66. Yu. A. Lebedev and V. A. Shakhmatov, *High Energy Chemistry* **55**, 419 (2021).
67. Yu. A. Lebedev and V. A. Shakhmatov, *Advances of Applied Physics* **9**, 365 (2021) [in Russian].
68. H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, and M. B. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 2122 (2008).
69. G. J. M. Haelaar and L. C. Pitchford, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 722 (2005).
70. X. Tu, H. J. Gallon, M. V. Twigg, P. A. Gorry, and J. C. Whitehead, *J. Phys. D Appl. Phys.* **44**, 274007 (2011).
71. S. Y. Liu, D. H. Mei, Z. Shen, and X. Tu, *J. Phys. Chem. C* **118**, 10686 (2014).
72. A. Meiners, M. Leck, and B. Abel, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 113507 (2010).
73. B. W. Wang, W. J. Yan, W. J. Ge, and X. F. Duan, *J. Energy Chem.* **22**, 876 (2013).
74. A. Indarto, D. R. Yang, J. W. Choi, H. Lee, and H. K. Song, *J. Hazard. Mater.* **146**, 309 (2007).
75. A. Ozkan, T. Dufour, A. Bogaerts, and F. Reniers, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25**, 045016 (2016).
76. D. H. Mei, Y.-L. He, S. Y. Liu, J. D. Yan, and X. Tu, *Plasma Process. Polym.* **13**, 544 (2016).
77. W. Xu, M. W. Li, G. H. Xu, and Y. L. Tian, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 8310 (2004).
78. S. Li, J.-P. Lim, J. G. Kang, and H. S. Uhm, *Phys. Plasmas* **13**, 093503 (2006).
79. X. Tu, H. J. Gallon, and J. C. Whitehead, *IEEE Trans Plasma Sci.* **39**, 2900-1 (2011).
80. M. S. Moss, K. Yanallah, R. W. K. Allen, and F. Pontiga, *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**, 035009 (2017).
81. T. Takuma, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **26**, 500 (1991).
82. E. C. Neyts, K. Ostrikov, M. K. Sunkara, and A. Bogaerts, *Chem. Rev.* **115**, 13408 (2015).
83. J. Van Durme, J. Dewulf, C. Leys, and H. Van Langenhove, *Appl. Catal. B Environ.* **78**, 324 (2008).
84. H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, M. B. Chang, S. J. Yu, and S. N. Li, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 2216 (2009).
85. H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, Y. Chao, and M. B. Chang, *Appl. Catal. B Environ.* **85**, 1 (2008).
86. J. C. Whitehead, *Pure Appl. Chem.* **82**, 1329 (2010).
87. Y. Zeng, X. Zhu, D. Mei, B. Ashford, and X. Tu, *Catal. Today* **256**, 80 (2015).
88. H. K. Song, J.-W. Choi, S. H. Yue, H. Lee, B.-K. Na, and H. K. Songu, *Catal. Today* **89**, 27 (2004).
89. J. Sentek, K. Krawczyk, M. Mlotek, M. Kalczewska, T. Kroker, T. Kolb, A. Schenk, K.-H. Gericke, and K. Schmidt-Szaiowski, *Appl. Catal. B Environ.* **94**, 19 (2010).
90. X. Tu, H. J. Gallon, M. V. Twigg, P. A. Gorry, and J. C. Whitehead, *J. Phys. D Appl. Phys.* **44**, 274007 (2011).
91. M. Kraus, W. Egli, K. Haffner, B. Eliasson, U. Kogelschatz, and A. Wokaun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 668 (2002).
92. A. Bogaerts, T. Kozak, K. van Laer, and R. Snoeckx, *Faraday Discuss.* **217**, (2015).
93. K. Van Laer and A. Bogaerts, *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**, 085007 (2017).
94. K. Van Laer and A. Bogaerts, *Plasma Process. Polym.* **14**, e1600129 (2017).
95. J. C. Whitehead, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 243001 (2016).
96. Y. R. Zhang, K. Van Laer, E. C. Neyts, and A. Bogaerts, *Appl. Catal. B Environ.* **185**, 56 (2016).
97. Y. Zhang, H.-Y. Wang, Y.-R. Zhang, and A. Bogaerts, *Plasma Sources Sci. Technol.* **26**, 054002 (2017).
98. K. Van Laer and A. Bogaerts, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25**, 15002 (2016).
99. H. J. Gallon, X. Tu, and J. C. Whitehead, *Plasma Process. Polym.* **9**, 90 (2012).

Decomposition of CO₂ in atmospheric pressure barrier discharge (analytical review)

Yu. A. Lebedev and V. A. Shakhmatov

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

Received March 10, 2022

An analytical review of the results of studies of the decomposition of carbon dioxide in a barrier discharge at atmospheric pressure is presented. The decomposition of carbon dioxide CO₂ in a barrier discharge occurs under nonequilibrium conditions as a result of dissociative excitation of the molecule by electron impact. It has been established that the degree of decomposition of carbon dioxide α and the energy efficiency of the device η do not exceed $\alpha \leq 70\%$ and $\eta \leq 23\%$, respectively. These parameters depend on the geometry of the discharge, on the power deposited in the discharge, on the gas flow rate, and on the gap between the electrodes. One of the promising ways to increase the barrier discharge efficiency is to fill the gap between the electrodes with granules of various materials, including catalysts.

Keywords: barrier discharge, carbon dioxide, decomposition, plasma catalysis.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-2-109-131