

ДЕГРАДАЦИЯ ОКСИДА АЗОТА В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Обширный экологический кризис биосферы в настоящее время определяется значительным антропогенным воздействием на природные экосистемы и, в частности, существенным загрязнением атмосферы.

Работа тепловых электростанций и ряда других специфических производств сопровождается газообразными выбросами в атмосферу больших количеств оксидов азота и других экологически опасных веществ.

Решение экологической безопасности промышленных производств достигается за счет уменьшения количества токсичных примесей при внедрении новых технологий производства с использованием более эффективных методов очистки газовых выбросов.

К новым перспективным методам очистки газообразных выбросов относится и плазмохимическое воздействие импульсным электронным пучком на газовую среду при инициировании процессов, приводящих к эффективному снижению содержания вредных примесей.

Эффективность такого воздействия достигается сознательным регулированием параметров пучка на основании сведений о механизме этих процессов.

С целью выяснения механизма процессов, снижающих концентрации оксидов азота, проведены эксперименты по обработке импульсным электронным пучком газовых смесей, содержащих оксид азота при различных значениях кислорода в газовых смесях. Опыты проводили на установке, состоящей из ускорителя электронов, плазмохимической камеры и системы контроля, подготовки и напуска исследуемой газовой смеси.

Электронный пучок формируется в эмиттере ускорителя при ускоряющем напряжении 200 кВ и вводится в плазмохимическую камеру объемом 12 л через 20-микронную титановую фольгу выводного окна сечением $10 \times 100 \text{ см}^2$. В эксперименте использовали пучок электронов энергией 200 кэВ с плотностью тока $J = 4,5 \text{ мА/см}^2$ при длительности следования импульса по полувысоте $\tau_{1/2} = 5 \text{ мкс}$.

Газовую смесь в определенной пропорции готовили в специальном смесителе при гомогенизации азота с оксидом азота интенсивным переме-

шиванием. Приготовленную для исследования смесь запускали в предварительно дважды промытую азотом и вакуумированную плазмохимическую камеру. В плазмохимической камере исследуемая смесь принудительно прокачивалась по замкнутому контуру в течение всего времени эксперимента. Контроль качественного и количественного состава газовой смеси в исходном состоянии и в процессе эксперимента осуществляли с помощью анализатора «TESTO – 350».

Эффективность обработки газовой смеси импульсным пучком электронов связывали с величиной энергозатрат на удаление одной молекулы NO:

$$\varepsilon = w_n N/e[\Delta\text{NO}],$$

где w_n – удельная энергия, вводимая в 1 см^3 газа пучком электронов; N – количество импульсов; e – заряд электрона; $[\Delta\text{NO}]$ – изменение концентрации оксида азота за серию импульсов.

Для приведенных условий эксперимента удельная энергия составила $3,6 \cdot 10^5 \text{ Дж/см}^3$. Ее определяли по изменению дозы излучения при прохождении различной толщины газа. Измерения поглощенной дозы проводили с использованием пленочных пластиковых детекторов типа ЦДП-Ф-2 [1]. Газовую смесь обрабатывали электронным пучком в одиночном режиме сериями из 50 импульсов с контролем между сериями текущих концентраций компонентов смеси.

На рис. 1 приведены зависимости изменения концентраций оксидов NO, NO₂ и NO_x от количества импульсов, где NO_x = NO + NO₂ для газовой смеси с содержанием кислорода 10% (кривые 1, 2, 4) и при [O₂] = 0 (кривая 3). Для всех зависимостей наблюдается уменьшение концентраций оксидов при увеличении количества импульсов электронного пучка. В газовых смесях, не содержащих кислород, уменьшение содержания NO не сопровождалось изменением количества компонентов исследуемой смеси, а зависимость изменения концентрации NO_x полностью совпадала с зависимостью изменения концентрации NO.

На рис. 2 приведена зависимость энергозатрат на удаление одной молекулы оксида азота от начальной концентрации NO. Зависимость имеет классический вид и характеризуется значительной величиной ε при малых содержаниях NO в смеси и достаточно низкими энергозатратами при высоких концентрациях оксида азота.

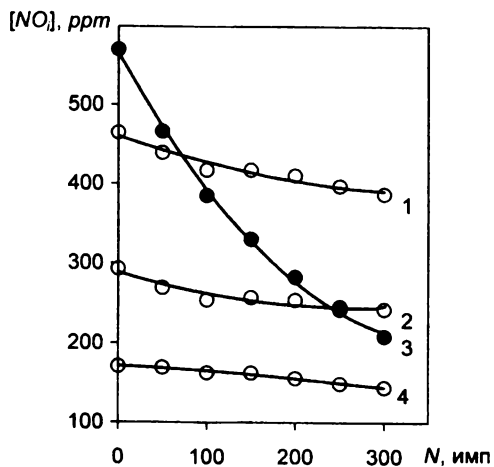


Рис. 1. Изменение концентраций оксидов азота от количества импульсов электронного пучка при различном содержании кислорода в газовой смеси

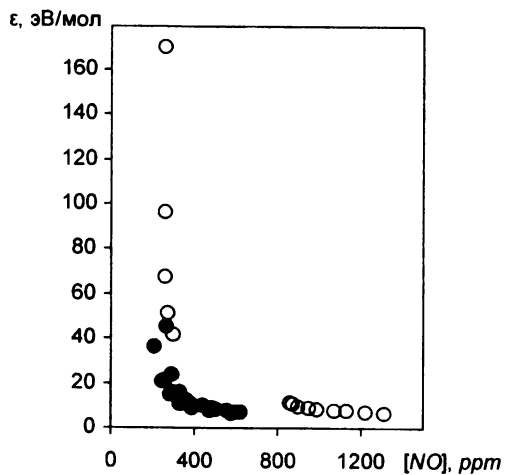


Рис. 2. Концентрационные зависимости энергозатрат на удаление одной молекулы NO при различном содержании кислорода в газовой смеси:
 ○ – 10% O_2 ; ● – 0% O_2

Вся совокупность приведенных зависимостей свидетельствует о том, что воздействие пучка электронов на газовую смесь не сводится к инициированию процессов окисления NO до оксидов с более высокой степенью окисления азота. Наличие NO₂ в кислородсодержащей газовой смеси в первую очередь связано с химическим окислением оксида азота при приготовлении смеси. Интенсификация окисления оксида азота NO пучком электронов в присутствии O₂ должна привести к увеличению концентрации двуокиси азота в зависимости от числа импульсов при постоянном значении концентрации NO_x.

Как видно из рис. 1, наклон кривой 3 значительно больше, чем наклон кривой 2, что свидетельствует о большей эффективности удаления оксида азота электронным пучком в газовой среде, не содержащей кислорода.

Объяснение наблюдаемых зависимостей, хотя бы на качественном уровне, требует определения доминирующих процессов, инициируемых пучком электронов в газовой смеси данного состава. При введении пучка электронов в плотную азотную среду атмосферного давления значительная часть их энергии расходуется на ионизацию компонентов смеси с образованием молекулярных катионов:



Для рассматриваемой смеси энергии ионизации по уравнениям (1)–(4) для N₂, O₂, NO, NO₂ составляют величины 15,581, 12,071, 9,264 и 9,78 эВ соответственно [2].

Практически одновременно реализуются рекомбинационные процессы, среди которых доминирует самый быстрый – процесс электронно-ионной рекомбинации [3]. Энергия, выделяющаяся при рекомбинации ионов, сравнима с потенциалом ионизации, которая в большинстве случаев в 2–3 раза превосходит энергию межатомной связи в молекуле. Энергии разрыва молекулярных связей для N₂, O₂, NO и NO₂ составляют соответственно 9,76,

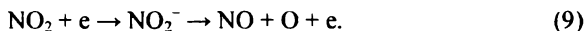
5,12, 6,5 и 3,1 эВ, поэтому такая рекомбинация обычно является диссоциативной [4]:



Коэффициенты диссоциативной рекомбинации при 300 К для процессов (5), (6) и (7) равны $3,3 \cdot 10^{-7}$, $2,0 \cdot 10^{-7}$ и $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$, а энергетические зависимости сечения для различных энергий электрона (ϵ_e) составляют $10 \cdot (0,1/\epsilon_e)^{1,0} \cdot 10^{-15}$, $4,5 \cdot (0,1/\epsilon_e)^{1,0} \cdot 10^{-15}$ и $5 \cdot (0,1/\epsilon_e)^{1,0} \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ соответственно.

Таким образом, в результате деградации плазмы может наблюдаться атомизация составляющих газовую смесь компонентов. Кроме того, при вводе электронного пучка в плотную газовую среду атмосферного давления значительно изменится энергетический спектр электронов пучка с образованием медленных электронов, которые с большой вероятностью могут участвовать в реакциях диссоциативного прилипания.

Достаточно хорошо изучена реакция образования атомарного кислорода по механизму диссоциативного прилипания из молекулярного кислорода. Такой механизм взаимодействия электронов характерен, прежде всего, для химических соединений с высокой энергией сродства к электрону. В нашем случае эта энергия достаточно высока для двуокиси азота. Если энергия сродства к электрону для кислорода составляет 0,440 [2], для NO – только 0,03, то для NO₂ эта энергия равна 2,42 эВ. Это дает основание предположить возможность реализации реакции



Вероятно, атомизация среды под воздействием пучка электронов приводит к реакциям, которые уменьшают концентрацию оксидов азота в исследуемой смеси.



Скорее всего, возможность реализации реакций (10)–(13) определяет эффективность удаления оксидов азота из газовой смеси электронным пучком, которая связана с параметрами пучка и, в том числе, с плотностью гока и длительностью импульса.

Таким образом, реакции атомов с оксидами азота определяют эффективность очистки газов, которая будет зависеть от доли энергии пучка электронов, затраченной на атомизацию компонентов газовой смеси. При отсутствии кислорода в газовой смеси не меняется механизм деградации NO, а увеличение эффективности его удаления, вероятнее всего, связано с долей энергии пучка, которая не тратится на ионизацию и атомизацию кислорода, что исключает реакцию атомарных азота и кислорода, увеличивающую концентрацию оксида азота в газовой смеси.

Такой подход в обсуждении результатов воздействия электронного пучка на газовые смеси, содержащие оксиды азота, не дает оснований для отрицания других конкурирующих процессов, а лишь ставит задачи численного моделирования и экспериментального исследования для выяснения доминирующих процессов.

В случае реальных газовых систем не исключено влияние примесей (SO₂, CO₂ и др.), которые могут менять доминирующие процессы, реализующиеся в модельном эксперименте. Однако привлекательность этой схемы обусловлена в первую очередь продуктами такой очистки – кислородом и азотом, которые нет необходимости улавливать и утилизировать, что в значительной степени характеризует экологичность технологической схемы.

Библиографический список

1. *Генералова В. В., Гурский М. Н.* Дозиметрия в радиационной технологии. М., 1981.
2. *Гуревич Л. В и др.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева. М., 1974.
3. *Худякова Е. А., Крешков А. П.* Теория и практика кондуктометрического анализа / Под общ. ред. А. П. Крешкова. М., 1976.
4. Tenth Symposium on Combustion / *M. A. Biondi, T. R. Connor, C. S. Weller, W. H. Kasher.* Pittsburgh, 1965.