

04.1

Фиксация азота в микроволновом разряде, поддерживаемом в потоке воздуха непрерывным миллиметровым излучением

© С.В. Синцов, Н.В. Чекмарев, Д.А. Мансфельд, Е.И. Преображенский, А.В. Водопьянов

Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sins@ipfran.ru

Поступило в Редакцию 22 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 19 марта 2024 г.

Принято к публикации 21 марта 2024 г.

Представлены первые результаты экспериментального исследования плазменной фиксации азота в разряде, поддерживаемом в „волноводном плазмотроне“ непрерывным излучением гиротрона с частотой 24 GHz в потоке воздуха при атмосферном давлении. Показано, что удельные затраты энергии на синтез оксидов азота составляют 3–5.8 MJ/mol, а их содержание в отработанной плазмообразующей смеси достигает 1.35%. Полученные качественные физические закономерности могут быть использованы для разработки новых микроволновых плазмотронов для плазмохимических приложений.

Ключевые слова: микроволновый разряд, гиротрон, плазмохимия, фиксация азота.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.13.58161.19903

Одним из альтернативных способов производства азотных удобрений является процесс Биркеланда–Эйда, позволяющий синтезировать оксиды азота (NO_x) из атмосферного воздуха с целью последующего получения азотной кислоты [1]. В последнее время набирают популярность работы, посвященные фиксации атмосферного азота в условиях неравновесного газового разряда [2,3]. Результаты оригинальных исследований в данном направлении представлены Полаком [4].

При использовании „зеленых“ источников энергии данный процесс будет иметь минимальную эмиссию парниковых газов. С учетом требований к потенциальным объемам производства проведение плазменной фиксации азота целесообразно при атмосферном давлении с использованием в качестве плазмообразующего газа воздуха. Эффективное разрушение тройной ковалентной связи молекулы азота возможно в неравновесной плазме, где температура электронов превышает температуру газа и близка к энергетическому порогу диссоциации [4,5]. Сегодня наилучшие результаты в рамках описанной задачи были получены при использовании барьерных, дуговых и микроволновых разрядов атмосферного давления [3]. В экспериментах характерное содержание оксидов азота в отработанной плазмообразующей смеси составляет 0.5–3%, а энергозатраты на синтез 1 mol NO_x примерно на порядок превышают соответствующие значения в процессе Габера–Боша и варьируются от 2 до 10 MJ [1].

Одним из перспективных направлений в области разработки неравновесных источников плазмы атмосферного давления является использование для поддержания разряда мощного микроволнового излучения миллиметрового диапазона длин волн [6]. Это позволяет реализовать при атмосферном давлении слабостолкновительный режим поддержания стационарного разряда ($v_{em} \ll \omega$, где v_{em} — частота электрон-нейтральных столкновений,

ω — циклотронная частота), что может обуславливать развитие ряда физических эффектов, влияющих на степень неравновесности плазмы [7]. Особенностью таких разрядов является наличие нитевидных плазменных структур — эффективных источников ионизирующего ультрафиолетового излучения. Под его действием вокруг нитей формируется плазменный ореол — область самостоятельного неравновесного разряда, который может поглощать значительную долю энергии СВЧ-импульса и, следовательно, является благоприятной средой для протекания плазмохимических процессов [8].

Сравнительно недавно при использовании непрерывного излучения гиротрона с частотой 24 GHz для поддержания разряда в потоке газа при атмосферном давлении были получены многообещающие результаты в задаче неравновесной плазменной деструкции углекислого газа [9]. Настоящая работа является продолжением исследования возможности использования неравновесных микроволновых разрядов, поддерживаемых непрерывным миллиметровым излучением, для плазмохимических приложений. Приведены результаты экспериментального исследования фиксации атмосферного азота, полученные с помощью „волноводного плазмотрона“, схема которого представлена на рис. 1. В качестве источника миллиметрового излучения был использован гиротрон с частотой 24 GHz и мощностью до 7 kW в непрерывном режиме и КПД 30–35%. СВЧ-волна с линейной поляризацией транспортируется по сверхразмерному круглому волноводному тракту с внутренним диаметром 32.6 mm на генерируемой моде TE_{11} . Волноводный плазмотрон присоединяется к волноводному тракту с помощью герметичного окна из нитрида бора и структурно представляет собой две сочленяющиеся секции: электродинамическую волноводную структуру с системой инжекции плазмообразующих газов и кониче-

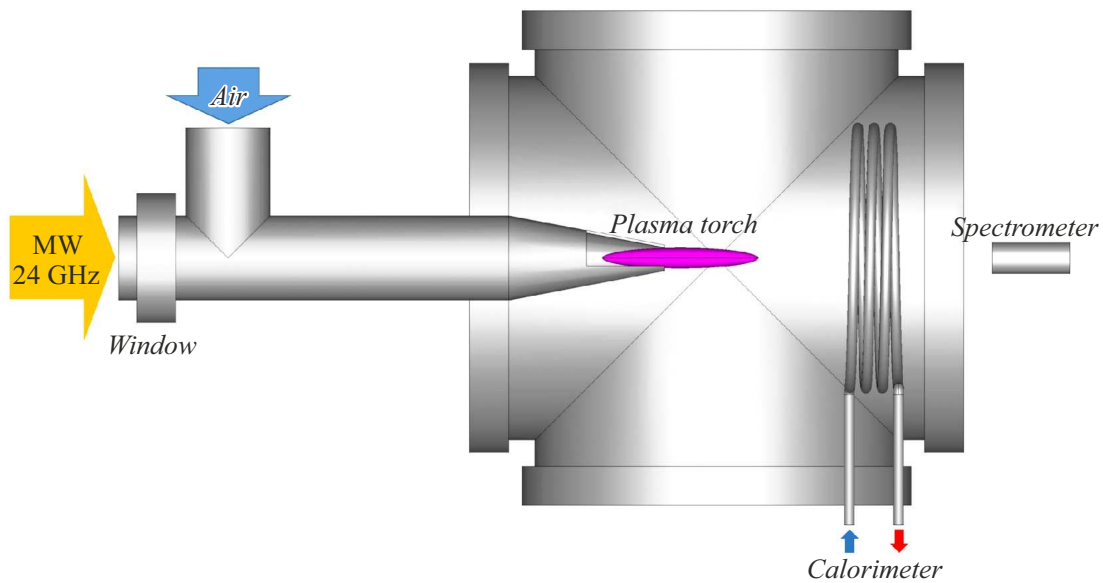


Рис. 1. Схема волноводного плазматрона.

скую насадку (зону поддержания микроволнового разряда), диаметр выходного отверстия которой составляет 8 mm. С помощью стандартного соединения CF160 плазматрон присоединяется к газоразрядной камере, которая представляет собой шестипроходный крест. Внутри нее расположены коническая насадка, проточный водяной калориметр, используемый для измерения мощности, которая не была поглощена разрядом, система вывода отработанных плазмообразующих газов, диагностические порты и порты для наблюдения.

Атмосферный воздух, использованный в данном исследовании в качестве плазмообразующего газа, вводится через волноводный тройник, расположенный после СВЧ-окна, что позволяет создать условия, препятствующие распространению разряда навстречу микроволновому излучению. Разряд инициируется в потоке газа при минимальной СВЧ-мощности 200 W внутри конической насадки посредством кратковременного ввода в нее металлической проволоки. Видимая часть разряда, выносимая потоком плазмообразующего газа, представляет собой плазменный факел (рис. 2), длина которого пропорциональна введенной СВЧ-мощности и достигает 12 см. Максимальная величина мощности, при которой удается удержать разряд от распространения навстречу СВЧ-излучению, пропорциональна величине газового потока, инжектируемого в плазматрон. Например, при потоке воздуха 7 l/min максимальная введенная мощность достигала 320 W, а при потоке 15 l/min — 1090 W. На основании калориметрических измерений было установлено, что плазменный факел поглощает от 54 до 71% введенной СВЧ-мощности, причем с ростом мощности эффективность увеличивается.

Эмиссионные спектры плазменного факела были получены с помощью спектрометра S150 duo от компании

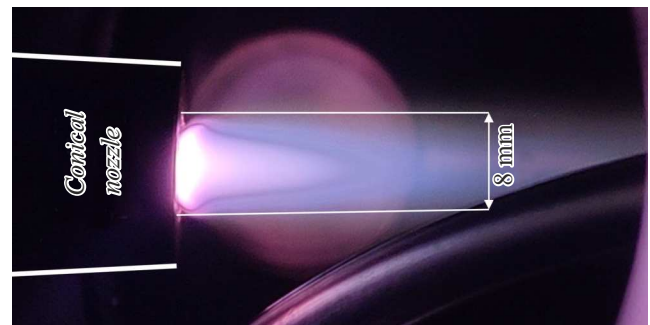


Рис. 2. Фотография плазменного факела, выходящего из конической насадки. Поток воздуха 7 l/min, введенная мощность 320 W.

SOL Instruments. В обзорном канале прибора использована дифракционная решетка с периодом 400 nm^{-1} , обеспечивающая разрешение 0.6 nm . По непрерывному спектральному континууму, соответствующему планковскому излучению нагретого газа, была проведена оценка интегральной поступательной температуры, которая в зависимости от режима поддержания разряда изменялась в пределах 3050–4600 K. Следует отметить, что при увеличении мощности СВЧ-излучения температура газа непрерывно снижается. Например, при потоке воздуха 15 l/min и введенной мощности 290 W поступательная температура составляет 4600 K, а при том же потоке и мощности 1000 W — 3500 K. Данный эффект связан с тем, что увеличение мощности СВЧ-излучения приводит к непропорциональному увеличению плазменного объема внутри конической насадки, поскольку расширяется зона, где величины напряженности электрического поля достаточно для поддержания разряда. Отметим, что с

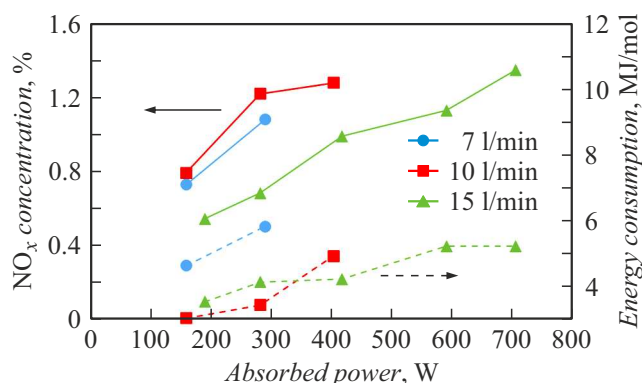


Рис. 3. Зависимости концентрации оксидов азота в отработанной плазмообразующей смеси (сплошные кривые) и удельных энергозатрат на синтез NO_x (штриховые кривые) от мощности, поглощенной разрядом, при различных потоках воздуха.

точки зрения условий поддержания разряда остывание газа (т.е. увеличение плотности газа) компенсируется увеличением напряженности электрического поля.

Для режимов поддержания разряда, соответствующих различным мощностям СВЧ-нагрева (от 230 до 1090 W) и потокам воздуха (7, 10 и 15 л/мин), были сделаны отборы проб отработанных плазмообразующих смесей с целью определения содержания оксидов азота: NO и NO_2 . Анализ проводился с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N с различными капиллярными колонками. Зная содержание оксидов азота и мощность, поглощенную разрядом для каждого режима, мы провели оценку удельных энергетических затрат на синтез. Отметим, что оценки проведены без учета оксидов азота, оседающих на внутренних стенках камеры. На рис. 3 представлены результаты экспериментальных измерений. Границы мощности для представленных зависимостей соответствуют минимальным и максимальным значениям, при которых удается поддерживать стабильный разряд для заданного потока воздуха. Можно видеть, что с увеличением мощности, поглощенной разрядом, содержание оксидов азота в отработанной плазмообразующей смеси равномерно увеличивается для всех режимов и достигает 1.35%. Изменение потока неоднозначно сказывается на величине конверсии, что косвенно свидетельствует о наличии оптимума. Основываясь на полученных закономерностях, можно предположить, что увеличить содержание NO_x можно путем одновременного увеличения мощности СВЧ-нагрева и потока воздуха. Однако с точки зрения энергоэффективности наилучшие результаты, наоборот, были получены при минимальных мощностях нагрева и составляют 3–3.5 MJ/mol. Таким образом, рост мощности СВЧ-излучения происходит быстрее, чем увеличение содержания оксидов азота в отработанной смеси, что в итоге приводит к „удорожанию“ синтеза. Следует отметить, что с учетом КПД гиротрона и эффективности поглощения излучения плазмой факти-

ческие энергозатраты на синтез NO_x примерно в 5 раз выше.

Представленные в работе первые результаты плазменного синтеза оксидов азота являются многообещающими на общемировом уровне. В частности, для разрядов в потоке атмосферного воздуха полученные величины удельных энергозатрат на синтез NO_x близки к рекордным значениям [3], что позволяет говорить о перспективности использованного типа разряда для плазмохимических приложений. Оптимизация условий организации разряда может существенно повысить эффективность рассмотренного процесса. Например, в предыдущей работе [9] был использован тангенциальный ввод компонентов плазмообразующей смеси, формирующий внутри волноводного плазмотрона закрученный газовый поток, что позволило повысить стабильность разряда. Оптимизация формы и размеров конической насадки также может расширить диапазон мощности, в котором удастся поддерживать плазму. Полученные в работе качественные физические закономерности могут быть использованы для разработки новых микроволновых плазмотронов для плазмохимических приложений.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-72-00073).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N. Cherkasov, A.O. Ibadon, P. Fitzpatrick, *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, **90**, 24 (2015). DOI: 10.1016/j.ccep.2015.02.004
- [2] B.S. Patil, Q. Wang, V. Hessel, J. Lang, *Catal. Today*, **256** (Pt 1), 49 (2015). DOI: 10.1016/j.cattod.2015.05.005
- [3] S. Kelly, A. Bogaerts, *Joule*, **5** (11), 3006 (2021). DOI: 10.1016/j.joule.2021.09.009
- [4] *Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме*, под ред. Л.С. Полака (Наука, М., 1965).
- [5] A. Fridman, *Plasma chemistry* (Cambridge University Press, Cambridge, 2008).
- [6] K.V. Artem'ev, G.M. Batanov, N.K. Berezhetskaya, V.D. Borzosekov, A.M. Davydov, L.V. Kolik, N.K. Kharchev, *Plasma Phys. Rep.*, **46** (9), 927 (2020). DOI: 10.1134/S1063780X20090019
- [7] V.B. Gildenburg, S.V. Golubev, E.D. Gospodchikov, S.V. Sintsov, A.V. Vodopyanov, *Phys. Plasmas*, **31** (2), 023507 (2024). DOI: 10.1063/5.0173489

- [8] Н.А. Богатов, С.В. Голубев, В.Г. Зорин, *Физика плазмы*, **12** (11), 1369 (1986).
- [9] Н.В. Чекмарев, Д.А. Мансфельд, Е.И. Преображенский, С.В. Синцов, М.А. Ремез, А.В. Водопьянов, *Письма в ЖТФ*, **49** (24), 31 (2023). DOI: 10.61011/PJTF.2023.24.56868.89A [N.V. Chekmarev, D.A. Mansfeld, E.I. Preobrazhensky, S.V. Sintsov, M.A. Remez, A.V. Vodopyanov, *Tech. Phys. Lett.*, **49** (12), 93 (2023)].