

03;10

## Масс-спектрометрические исследования процесса электронно-лучевого доокисления SO<sub>2</sub>

© Н.Н. Аруев, А.А. Богданов, М.И. Петров, А.М. Полянский,  
В.А. Полянский, Р.В. Тюкальцев, И.Л. Федичкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: aruev.mass@mail.ioffe.ru  
ООО „Научно-производственный комплекс электронные и пучковые  
технологии“, Санкт-Петербург  
ООО „ЛЮМАСС“, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 16 марта 2009 г.

Высокая чувствительность и быстроедействие масс-рефлектронов позволили исследовать динамику процессов электронно-лучевого доокисления диоксида серы в присутствии аммиака в сульфат аммония. Процесс доокисления проводился в реакторе объемом 0.04 м<sup>3</sup>, в который напускались газовые смеси, содержащие SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar в различных соотношениях, и затем напускался аммиак с парами воды. Найдены оптимальные условия проведения реакции доокисления SO<sub>2</sub>. Получающийся в результате реакции серноокислый аммоний (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> является ценным азотным удобрением.

PACS: 82.80.Rt

Окислы азота и серы образуются в металлургических производственных процессах при получении цемента и при сжигании органического топлива. Как правило, их концентрация в промышленных отходящих газах невелика и составляет менее 2%. Общий объем выбросов отечественной промышленности составляет сотни тысяч тонн оксида азота и миллионы тонн диоксида серы в год. Эти окислы сами по себе ядовиты для человека и животных. Кроме того, вместе с теплыми отходящими газами они поднимаются в верхние слои атмосферы, где под действием космических излучений образуют устойчивые серную и азотную кислоты, которые выпадают на землю в виде дождей, нанося огромный ущерб сельскому хозяйству, лесам и водоемам.

Международными соглашениями жестко ограничены выбросы окислов серы. Это связано с тем, что их эмиссия в несколько раз превосходит эмиссию окислов азота. Исходя из значений предельно допустимых выбросов  $\text{SO}_2$ , можно вычислить минимально возможную степень очистки отходящих газов от окислов серы. Для угольных и мазутных котлоагрегатов, где концентрация  $\text{SO}_2$  менее 2% (здесь и далее концентрация указана в объемных процентах), минимальная степень очистки составляет 90–96%, а для металлургических предприятий, где концентрация  $\text{SO}_2$  может изменяться от 1 до 55%, минимальная степень очистки должна составлять от 96 до 99.7%.

Единственный способ, который способен обеспечить столь высокие степени очистки — электронно-лучевой процесс [1,2]. В нем отходящие газы обрабатываются пучками быстрых электронов с энергией в сотни keV, которые инициируют эффективное окисление и связывание  $\text{SO}_2$  с аммиаком  $\text{NH}_3$ . При этом процесс очистки не сопровождается дополнительной эмиссией парниковых газов, не образуются кислоты в жидкой фазе, нет теплового загрязнения атмосферы, а образующиеся соли аммония являются минеральными удобрениями.

В литературе описаны эксперименты по электронно-лучевой очистке газов с высоким содержанием  $\text{SO}_2$  (5–20%), характерным для отходящих газов металлургических предприятий. Степень очистки, которую удалось получить, при таких концентрациях не превышает 90%. Поэтому актуальной является задача увеличения степени очистки до 96–99%.

Универсальным методом, который позволяет одновременно следить за динамикой изменения концентраций многих газовых компонент и с высокой точностью контролировать сразу несколько цепочек радикальных реакций при электронно-лучевом доокислении  $\text{SO}_2$ , является масс-спектрометрия. Но масс-спектрометрические измерения содержания диоксида серы в процессе электронно-лучевой очистки затруднены из-за наличия в исследуемой газовой среде одновременно аммиака и воды и диоксида серы, которые могут реагировать с конструктивными элементами масс-анализатора. Сам диоксид серы обладает высокой сорбционной способностью и при электронной бомбардировке разлагается с выделением серы на всех поверхностях в зоне ионизации.

Исследования реакций, происходящих при электронно-лучевом процессе в отходящих газах, были проведены на экспериментальном стенде

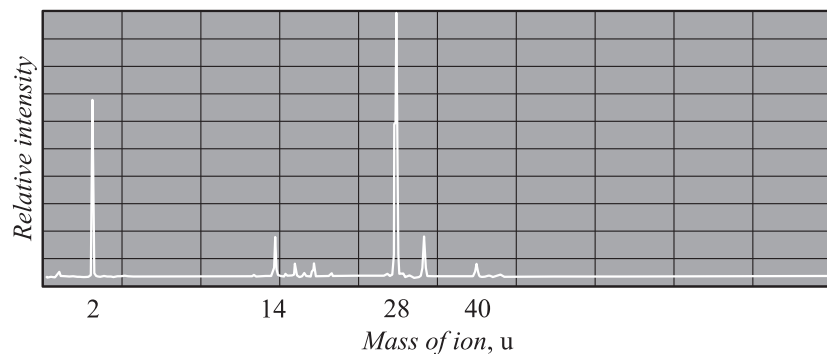
ООО „НПК ЭПТ“, который моделирует установку электронно-лучевой очистки. Объем герметичной реакционной камеры  $\sim 0.04 \text{ m}^3$ . В установку подается модельная смесь газов, расход и состав которой варьируется в широких пределах с помощью вентиля и клапанов газовой системы. Расход каждого компонента газовой смеси контролируется электронным расходомером с относительной погрешностью не хуже 1 %.

При взаимодействии ускоренных электронов с молекулами газовой смеси образуются активные радикалы Н, ОН, N, O,  $\text{HO}_2$ . Эти радикалы окисляют диоксид серы до серной кислоты, которая взаимодействует с аммиаком, образуя твердые соли аммония. Время протекания процессов радиолитического порядка  $10^{-8} \text{ s}$ . Время протекания цепных радикальных химических реакций от  $10^{-5}$  до  $10^{-1} \text{ s}$ . Поэтому для исследований процесса образования сульфата аммония необходим прибор с высоким быстродействием и высокой чувствительностью.

С учетом вышесказанного в качестве газоанализатора был выбран времяпролетный масс-спектрометр с линейной траекторией движения ионов [3], разработанный ООО „ЛЮМАСС“. В этом приборе источник ионов, отражатель и детектор расположены на одной прямой. При длине анализатора  $\sim 300 \text{ mm}$  разрешающая способность на полувысоте массовой линии  $R_{0,5} = 150\text{--}200$  в диапазоне масс  $20\text{--}50 \text{ u}$ . Для регистрации ионов используется сборка из двух микроканальных пластин диаметром  $25 \text{ mm}$ .

При работе детектора в токовом режиме чувствительность прибора по аргону составляет  $\leq 10^{-10} \text{ Токг}$ . В счетном режиме детектируются отдельные ионы в пакете. Частота следования пакетов  $10 \text{ kHz}$ . Динамический диапазон прибора в режиме измерения тока составляет  $10^4$  и в режиме счета ионов  $10^4\text{--}10^5$ . При соответствующих настройках режимов детектирования и большом времени накопления сигналов (минуты) полный динамический диапазон этого масс-рефлектрона может достигать  $10^7\text{--}10^8$ . Прибор имеет малые габариты и массу  $\sim 25 \text{ kg}$ , просто подключается к реакционной камере, что позволило исследовать динамику химических процессов в различных сечениях камеры.

Прибор автоматизирован и измеряет временные зависимости концентраций отдельных компонент  $C_i(t)$ . Такой режим работы прибора называют синхронным, так как детектор регистрирует только те пакеты ионов, которые имеют определенную массу и время пролета. Результаты измерения  $C_i(t)$  выводятся на монитор управляющего компьютера в виде графиков и таблиц. Одновременно прибор может измерять и об-



**Рис. 1.** Масс-спектр остаточного газа в анализаторе рефлектрона.

рабатывать до 12 газовых компонент. При этом значения концентраций каждого компонента спектра масс в токовом режиме рассчитываются по интегральной площади соответствующего пика, что существенно повышает точность определения газового компонента по сравнению со способом, в котором измеряются амплитуды пиков. Это связано с тем, что амплитуды пиков сильно зависят от формы линии, на которую, в свою очередь, влияет много факторов: несовершенство фокусировки ионного пучка, рассеяние пучка на молекулах и атомах остаточного газа, угловые и энергетические aberrации пучка при движении от ионного источника до детектора и др. [4].

Погрешность определения концентрации газовых компонент с помощью масс-рефлектрона „ЛЮМАСС-50“, работающего в токовом режиме, не превышает 0.02%. Эта величина сопоставима с величиной фоновой линии  $\text{CO}_2^+$ , так как среднее содержание углекислого газа в атмосфере составляет  $\sim 0.03\%$ .

На рис. 1 представлен остаточный спектр в анализаторе масс-рефлектрона при давлении  $\approx 5 \cdot 10^{-8}$  Торг (без прогрева), зафиксированный осциллографом. Самыми интенсивными линиями в масс-спектре являются пики  $\text{H}_2^+$  и неразрешенный пик  $^{14}\text{N}_2 - ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ . Достаточно большую амплитуду имеет пик  $^{40}\text{Ar}^+$  (второй справа), содержание которого в атмосферном воздухе составляет 0.9%, и на уровне фона виден пик  $\text{CO}_2^+$  с  $M = 44$  u (крайний правый пик).

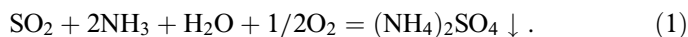
Пример настройки системы детектирования масс-рефлектрона в синхронном режиме

$N_2^+$	$O_2^+$	$Ar^+$	$CO_2^+$
81.31877	17.44877	0.811175	0.027254
80.95591	17.44528	0.906182	0.030155
80.87045	17.48186	0.838008	0.027376
81.42074	17.54036	0.878528	0.033272
81.17167	17.45842	0.885228	0.029176
81.64762	17.47253	0.856333	0.032157

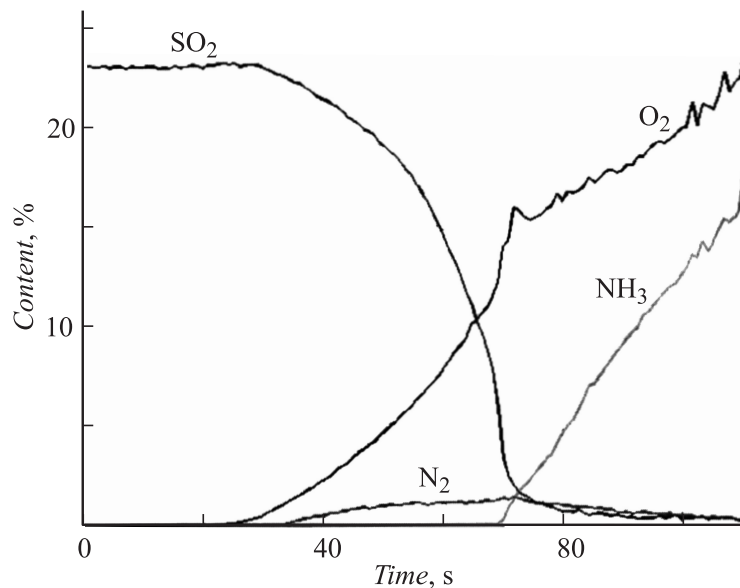
В таблице приведен фрагмент настройки прибора в синхронном режиме по линиям остаточного спектра, где зафиксированы пики  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $Ar^+$  и  $CO_2^+$  в порядке возрастания их массы.

Перед началом измерений масс-спектрометр калибровался по эталонной смеси  $Ar + SO_2$  с погрешностью содержания этих компонент  $\sim 1\%$ . Аналогичные калибровки проводились по  $NH_3$  и  $O_2$ . В результате настройки и калибровок прибор одновременно анализировал динамику изменения двенадцати газовых компонент:  $^1H_2^+$ ,  $^{14}N^+$ ,  $NH_3^+$ ,  $^{16}O^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $H_2S^+$ ,  $^{40}Ar^+$ ,  $CO_2^+$ ,  $SO_2^+$  и кластерный ион  $Ar_2^+$ .

При исследованиях процесса радиационного доокисления диоксида серы и связывания с аммиаком в экспериментальной установке использовалась смесь  $Ar + SO_2$ , моделирующая отходящие газы. Концентрация  $SO_2$  задавалась в диапазоне от 5 до 30%. Камера реактора предварительно откачивалась, чтобы снизить вклад компонент остаточного газа. Опыты проводились в статическом и потоковом режиме напуска. В статическом режиме, после заполнения камеры смесью  $Ar + SO_2$ , в нее вводились компоненты  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  и прикладывалось ионизирующее воздействие электронного пучка. Количество напускаемых  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  предварительно оценивалось исходя из начальной концентрации  $SO_2$  в соответствии с реакцией

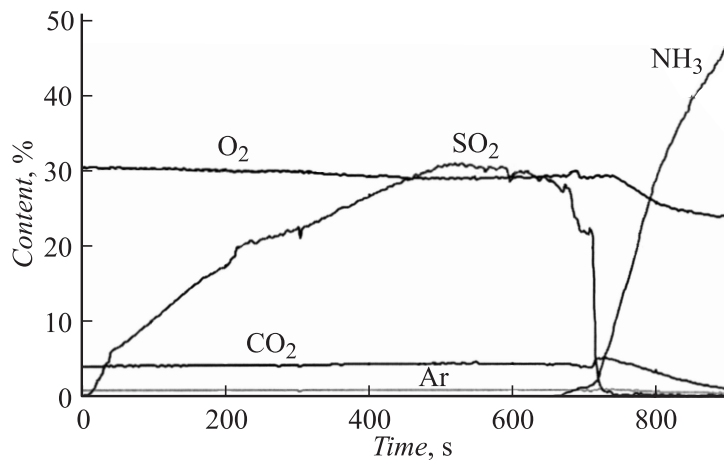


Типичные графики временных зависимостей содержания газовых компонент реакции (1) представлены на рис. 2 и 3.



**Рис. 2.** Динамика процесса доокисления SO<sub>2</sub> в сернокислый аммоний.

На рис. 2 показана динамика процесса доокисления SO<sub>2</sub> в сернокислый аммоний, когда начальная смесь в реакторе содержала 26% диоксида серы и 74% аргона (для компактности на рисунке не показан). В момент времени  $t_{in} \sim 25$  s начинается напуск реагентов N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и паров воды в реакционную зону, после чего практически сразу же уменьшается содержание SO<sub>2</sub> в первичной газовой смеси. Крутизна падающей части кривой концентрации SO<sub>2</sub> определяется, по-видимому, скоростью накопления в смеси реагентов и скоростью протекания цепных реакций с участием радикалов, в процессе которых образуется сульфат аммония, который в виде белого кристаллического порошка можно наблюдать через стеклянные окна реактора. В момент времени  $t_f = 70$  s кривая концентрации SO<sub>2</sub> подходит к постоянному значению  $\sim 0.03$  % и начинается быстрый рост кривой содержания NH<sub>3</sub>, который определяется скоростью натекания аммиака в реактор.



**Рис. 3.** Динамика изменения концентраций газовых компонент в процессе доокисления диоксида серы в сернокислый аммоний.

На рис. 3 показана динамика этого же процесса при совершенно других условиях. Исходная газовая смесь в реакторе содержала: Ar — 1%, CO<sub>2</sub> — 4.5%, O<sub>2</sub> — 30% и остальное — N<sub>2</sub>. В какой-то момент времени, принятый за начало отсчета, начинался напуск диоксида серы и через 8–10 min концентрация SO<sub>2</sub> в реакторе достигала ~30%. Во время  $t_{in} = 600$  s в реактор напускались аммиак и пары воды под давлением. Как видно из рис. 3, концентрация диоксида серы в реакторе сначала падает плавно в течение примерно двух минут, а затем резко уменьшается и достигает уровня ~0.03%. После этого концентрация аммиака быстро увеличивается. Протекание реакции сопровождается интенсивным образованием кристаллов сернокислого аммония.

Проведенные исследования, в которых было получено большое число кривых, аналогичных представленным на рис. 2 и 3, позволили сделать некоторые выводы и получить ряд важных, на наш взгляд, результатов.

Высокая абсолютная чувствительность используемого в работе масс-рефлектора ЛЮМАСС-50 позволяет проводить измерения концентраций всех газовых компонент при очень малых напусках (несколько единиц  $\times 10^{-8}$  Torr), что чрезвычайно важно при работе с такими

агрессивными веществами, как аммиак и диоксид серы. Высокое быстродействие рефлектрона позволило детально изучить динамику происходящих процессов. Уровень автоматизации прибора и конструкция вакуумной системы позволяют эксплуатировать его в непрерывном круглосуточном режиме.

— Эффективность связывания диоксида серы составляет от 97 до 99 % в зависимости от начальной концентрации диоксида серы.

— Относительная погрешность определения эффективности связывания  $\text{SO}_2$  зависит от начальной концентрации  $\text{SO}_2$  и в исследованных случаях не превышает 5 %.

— Среднеквадратичное отклонение случайной составляющей относительной погрешности во всех сериях опытов не превышает 0.5 %.

Авторы выражают искреннюю признательность В.Г. Смородину за активное участие во всех экспериментах.

## Список литературы

- [1] Белогривцев В.М., Коротеев А.С., Ризаханов Р.Н., Шишканов И.И., Ярцев А.М. // Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт. 1991. Т. 33. В. 1. С. 26–33.
- [2] Chmielewski A.G., Iller E., Licki J., Zimek Z. // Radiat. Phys. Chem. 1992. V. 40. N 4. P. 321–325.
- [3] Мамырин Б.А., Шмигк Д.В. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. В. 5. С. 1500–1505.
- [4] Аруев Н.Н., Ждан В.Т., Козловский А.В., Марковский С.Н., Пилюгин И.И. // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. В. 4. С. 289–294.