

04

© 1992

ПЛАЗМЕННО - КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФРЕОНОВ

Н.Л. Александров, К.А. Вахрамеев,
С.В. Добкин, Э.Е. Сон

Загрязнение атмосферы Земли фреонами приводит к таким нежелательным последствиям, как разрушение озонового слоя и парниковый эффект. Поэтому разработка методов очистки воздуха от этих соединений является весьма актуальной. Причем возможны постановки задачи очистки от фреонов как с их высокой начальной концентрацией (в технологических циклах некоторых производств), так и с малой долей содержания до 10^{-9} , характерной для нижней атмосферы.

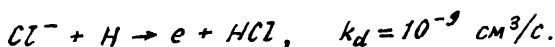
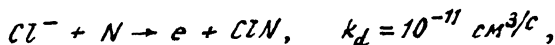
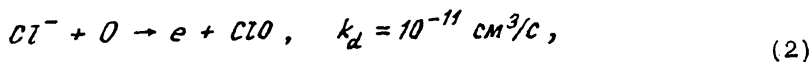
Среди возможных способов разрушения фреонов предложено несколько плазменных методов: под действием электронного пучка [1] (см. также [2]) или с помощью свободно локализованного микроволнового разряда [3-5]. В перечисленных исследованиях отмечается, что одним из главных каналов разрушения этих веществ является процесс диссоциативного прилипания электрона к молекуле, который, например для фреона-11, записывается в виде



Процессы такого типа идут с большой скоростью [6, 7] и приводят к образованию иона Cl^- с высокой энергией связи внешнего электрона (3, 7 эВ).

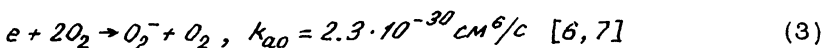
Цель данного сообщения - указать на существование таких режимов, при которых эффективность плазменных методов разрушения фреонов резко увеличивается. Последнее связано с процессами ассоциативного разрушения ионов Cl^- , в результате которых электрон снова освобождается и приводит к гибели новых молекул фреона.

Рассмотрим для определенности воздух с малыми добавками $CFCl_3$. Под действием газового разряда или (в меньшей степени) электронного пучка в газе нарабатывается большое число активных частиц (атомы, радикалы, возбужденные молекулы), способных разрушать отрицательные ионы. В случае ионов Cl^- в воздухе - это могут быть атомы O и N , а при наличии паров воды - и H [6, 7]:

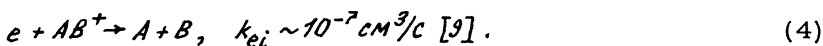


Таким образом, если основным каналом гибели электронов является процесс (1), то в результате столкновения иона Cl^- с атомом электрон снова освобождается, то есть может и дальше участвовать в следующих циклах разрушения молекул фреона. Тем самым электроны выступают в качестве катализатора, что должно приводить к существенному уменьшению энергетических затрат на развал молекул фреона.

Определим условия, при которых это может иметь место. Для определенности рассмотрим гибель ионов Cl^- на атомах O . Например, в [3-5] было предложено осуществлять очистку от фреонов в послесвечении свободно локализованного СВЧ-разряда. При этом степень диссоциации молекул O_2 может достигать больших величин (до 10% и более [8]), а следовательно, расход атомов O в процессе (2) не служит узким местом в каталитическом цикле. Гибель электронов в воздухе наряду с процессом (1) может происходить и в результате трехчастичного прилипания к молекуле O_2 :



или диссоциативной рекомбинации



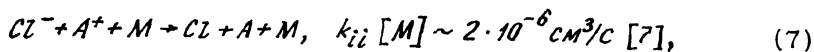
Выше константы скорости приведены для тепловых электронов, то есть предполагается, что электроны успевают термализоваться. Условие того, что электроны исчезают в основном благодаря процессу (1), записывается в виде

$$\alpha = \frac{k_a [CFCl_3]}{k_{a0} [O_2]^2} \gg 1, \quad (5)$$

$$\beta = \frac{k_a [CFCl_3]}{k_{ei} [AB^+]} \gg 1, \quad (6)$$

где $k_a = 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ [6] - константа скорости процесса (1), $[..]$ - концентрация соответствующего вещества. Выполнение этих условий при давлении $P = 1$ атм накладывает следующие требования на плотности молекул фреона и положительных ионов: $[CFCl_3] \gg 6 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $[CFCl_3]/[AB^+] \gg 20$. Оба они легко выполняются в послесвечении разряда в воздухе с достаточно большим содержанием фреона, причем с уменьшением давления условие (5) становится менее жестким.

Наряду с процессами (3), (4) к обрыву цепи приводит и ионная рекомбинация



а также при наличии паров воды - гидратация иона Cl^- :



Разрушение фреона эффективно, если скорость процессов (7), (8) мала по сравнению со скоростью процесса (2), то есть

$$\gamma = \frac{k_d [O]}{k_{ii} [A^+] [M]} \gg 1, \quad (9)$$

$$\delta = \frac{k_d [O]}{k_H [H_2O] [O_2]} \gg 1. \quad (10)$$

Последнее справедливо при $[O]/[A^+] \gg 2 \cdot 10^5$ и $[H_2O] \ll 5 \cdot 10^{17} [O]/[O_2]$. Эти условия могут иметь место в послесвечении разряда при достаточно высокой степени диссоциации молекул O_2 . Повысить концентрацию можно также с помощью дополнительных внешних воздействий, например, ультрафиолетовым излучением.

Если условия (5), (6), (9), (10) выполняются, то один электрон за время своей полной "жизни" в свободном или связанном (в ионе Cl^-) состоянии успевает разрушить большое число молекул фреона, равное $\min(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$. Соответственно, во много раз должны уменьшаться и энергетические затраты на разложение одной молекулы фреона. Этот эффект может быть замечен в экспериментах типа [3-5], а также получен в расчетах химической и зарядовой кинетики. Расчеты, позволяющие найти оптимальные для разрушения молекул фреона условия, предполагается провести в ближайшем будущем.

Выше рассматривался случай больших исходных концентраций фреона, когда $\alpha \gg 1$. Однако и при малых концентрациях возможен обсуждаемый эффект. Известно (см., например, [11-14]), что при достаточно высоком энергокладе распад плазмы воздуха носит рекомбинационный характер. Последнее вызвано тем, что процесс (3) компенсируется отрывом электрона от иона O_2^- при столкновении с активными частицами, нарабатываемыми в разряде (реакция, аналогичная (2)). Согласно экспериментам с несамостоятельным разрядом в воздухе [15], такие условия реализуются уже при энергокладах $\sim 10^{-3}$ Дж/см³. (Заметим, что этот эффект лежит в основе идеи об очистке атмосферы от фреонов, предложенной в [3-5].

Учет разрушения ионов кислорода приводит к некоторому изменению условий существования каталитического цикла развала молекул фреона. При этом требование (5) является лишним, и в выражении (6) вместо k_{ei} следует подставлять величину эффективной константы электрон-ионной рекомбинации $\sim(k_{ei} + k_{ii} \nu_{\alpha}/\nu_d)$ [11], где ν_{α} и ν_d - частоты образования и разрушения отрицательных ионов кислорода.

Следует заметить, что плазменно-каталитический цикл предлагался ранее [16-18] для объяснения окисления SO_2 в воздухе под действием сильнотоочного релятивистского пучка электронов. Он также основан на процессах с участием отрицательных ионов. При этом он содержит заметно большее число процессов, часть из которых плохо изучена. Кроме того, в цикле, предложенном в [16-18], принимают участие колебательно возбужденные молекулы O_2 , эффективность наработки которых под действием электронного пучка невелика.

Таким образом, в настоящей работе предложен плазменно-каталитический цикл разрушения молекул фреона в предварительно возбужденном воздухе. В роли катализатора выступают электроны. Указанный цикл может иметь место, например, в послесвечении СВЧ-разряда.

Авторы благодарны МГП „Экофизика“ за поддержку работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] S o n E.E., A l e k s a n d r o v N.L., B y s h k o v V.L., D o b k i n S.V., V a k h r a m e v K.A., K o n o v a l o v V.P., B r o m b e r g L., C o h n D.R., C o c h M., P a t r i c k R.M., T h o m a s P. // Abstr. X Intern. Conf. Gas Discharges and Their Appl. Swansea, 1992. V. 2. P. 769-771.
- [2] A l e k s a n d r o v N.L. // Proc. 12th Europ. Sect. Conf. Atom. Molec. Physics Ionized Gases. /Ed. L. Tsendin. St. Peterburg, 1992. P. 3-6.
- [3] A s k a r y a n G.A., B a t a n o v G.M., G r i t s i n i n S.L., K o s s y i I.A., K o r c h a g i n a E.G., S a p o z h n i k o v A.V., S i l a k o v V.P., T a r a s o v a N.M. // Abstr. 12th Europ. Sect. Conf. Atom. Molec. Physics Ionized Gases./Ed. L. Tsendin. St. Peterburg, 1992. P. 406-407.
- [4] А с к а р ь я н Г.А., Б а т а н о в Г.М., Б а х у д а р о в а А.Э., Г р и ц и н и н С.И., К о р ч а г и н а Е.Г., К о с с ы й И.А., С и л а к о в В.П., Т а р а с о в а Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1992. № 9. Т. 55. С. 500-504.
- [5] А с к а р ь я н Г.А., Б а т а н о в Г.М., Б а х у д а р о в а А.Э., Г р и ц и н и н С.И., К о р ч а г и н а Е.Г., К о с с ы й И.А., С и л а к о в В.П., Т а р а с о в а Н.М. // Физика плазмы 1992. № 9. Т. 18. С. 1198-1210.

- [6] Мессиг Г. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 754 с.
- [7] Смирнов Б.М. Отрицательные ионы. М: Атомиздат, 1978. 176 с.
- [8] Зарин А.С., Куликов В.Н., Мицук В.Е. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 19. С. 1186-1190.
- [9] Mitshell J.V.A. // Phys. Reports. 1990. V. 186. N. 5. P. 215-248.
- [10] Смирнов Б.М. Комплексные ионы. М.: Наука, 1983. 150 с.
- [11] Напартович А.П., Наумов В.Г., Шашков В.М. // Физика плазмы. 1975. Т. 1. № 5. С. 821-829.
- [12] Вихарев А.А., Иванов О.А., Степанов А.Н. // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 8. С. 1617-1619.
- [13] Вихарев А.А., Иванов О.А., Степанов А.Н. // Физика плазмы. 1984. Т. 10. № 4. С. 792-800.
- [14] Вихарев А.А., Иванов О.А., Степанов А.Н. // Радиофизика. 1985. Т. 28. № 1. С. 36-42.
- [15] Голубев С.В., Грицинин С.И., Зорин В.Г., Коссы И.А., Семенов В.Е. Высочастотный разряд в волновых полях. Горький: ИПФ АН СССР, 1988. С. 136-197.
- [16] Потапкин Б.В., Русанов В.Д., Фридман А.А. // ДАН СССР. 1989. Т. 308. № 4. С. 897-900.
- [17] Баранчиков Е.И., Беленький Г.С., Денисенко В.П., Масленников Д.Д., Потапкин Б.В., Русанов В.Д., Фридман А.А. // ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 1. С. 120-123.
- [18] Баранчиков Е.И., Беленький Г.С., Деминский М.А., Денисенко В.П., Доровский А.П., Ерастов Е.М., Кочетов В.А., Масленников Д.Д., Потапкин Б.В., Русанов В.Д., Северный В.В., Фридман А.А. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 5. С. 460-465.

Московский
физико-технический
институт

Поступило в Редакцию
23 ноября 1992 г.