

03;10;12

## **Влияние параметров импульсного электронного пучка на процесс удаления оксидов азота из дымовых газов**

© Г.В. Денисов, Д.Л. Кузнецов, Ю.Н. Новоселов, Р.М. Ткаченко

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

Поступило в Редакцию 23 февраля 1998 г.

Представлены результаты экспериментального исследования окисления малых количеств оксидов азота в воздухе, облучаемом импульсным электронным пучком. Показано, что на процесс удаления примеси существенно влияют длительность импульса и плотность тока электронного пучка. Отмечена необходимость создания адекватной модели плазмохимических процессов окисления оксидов азота с участием заряженных и возбужденных частиц.

Удаление токсичных оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) из дымовых газов тепловых электростанций возможно при ионизации последних электронными пучками или импульсными разрядами [1,2]. При этом в ионизованном влажном газе под действием электронов разряда или пучка образуются свободные радикалы типа  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2\text{H}$ , которые, вступая в реакции с оксидами азота, приводят к образованию азотной кислоты. Добавление аммиака инициирует образование солей аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в виде твердого порошка, который улавливают с помощью различного рода фильтров [2,3]. Ранее [4] на примере оксидов серы нами было показано, что применение импульсных электронных пучков с оптимальными параметрами позволяет значительно, в несколько раз, снизить затраты энергии на удаление одной токсичной молекулы.

В настоящем сообщении приведены результаты экспериментальных исследований влияния длительности импульса электронного пучка и его плотности тока на процесс удаления оксидов азота из модельной смеси. Опыты выполнялись на установке, аналогичной использовавшейся в [4], в состав которой входили ускоритель электронов с плазменным катодом, генерирующий радиально-расходящийся пучок [5] и цилиндрический плазмохимический реактор объемом 170 литров. Ускоритель формировал пучок с длительностью импульса на полувысоте от 32 до 90  $\mu\text{s}$ ,

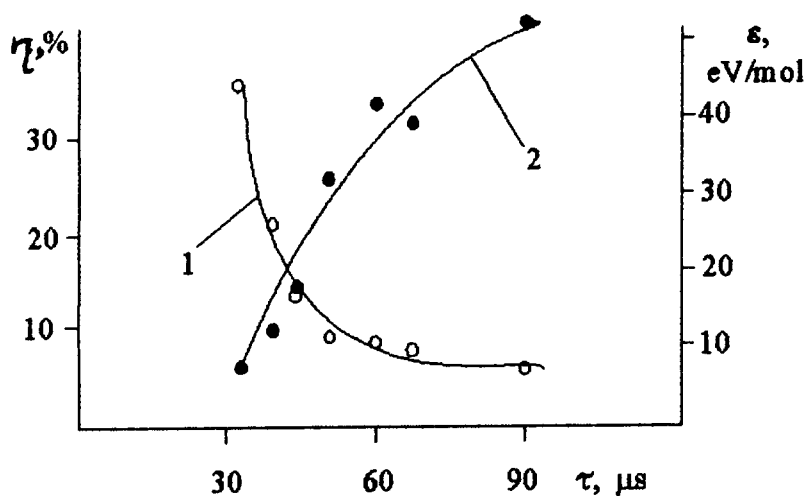
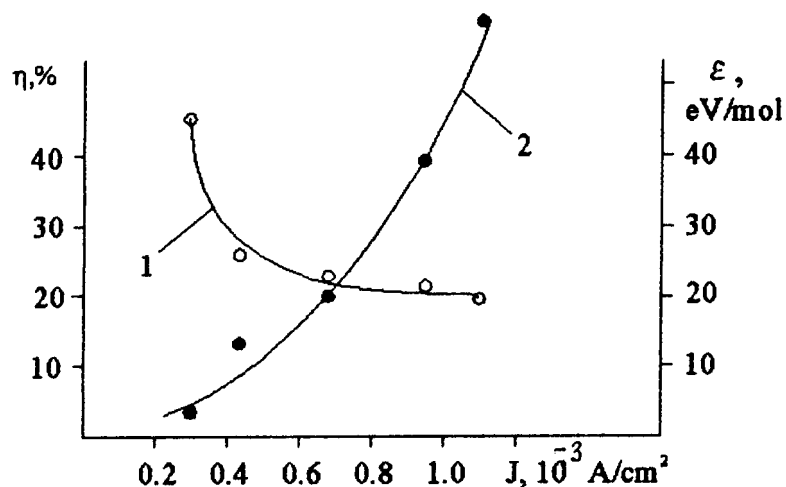


Рис. 1. Влияние длительности электронного пучка на степень очистки  $\eta$  (1) и величину затрат энергии  $\varepsilon$  (2).

энергией электронов 280–300 keV и плотностью тока от  $0.2 \cdot 10^{-3}$  до  $1.2 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>. Сечение пучка при выводе за фольгу составляло 1.44 м<sup>2</sup>.

В ходе экспериментов определялись количество удаленных в серии импульсов молекул оксидов азота, а также энергия, вложенная в газ электронным пучком. По этим данным рассчитывались степень очистки смеси  $\eta$  и затраты энергии на удаление одной токсичной молекулы  $\varepsilon$ . Величины  $\eta$  и  $\varepsilon$  рассчитывались так же, как и в [4]. Облучению подвергалась модельная смесь, содержащая 10% кислорода, 87% азота, 3% паров воды и оксидов азота 1000 ppm (1000 молекул примеси на  $10^6$  молекул основного газа). Измерения концентрации примеси осуществлялись кондуктометрическим и хроматографическим методами аналогично [4]. Погрешность измерений не превышала 1%. Определение величины поглощаемой газом энергии электронного пучка проводилось экспериментально с помощью пленочных дозиметров по стандартной методике.



**Рис. 2.** Влияние плотности тока электронного пучка на степень очистки  $\eta$  (1) и величину затрат энергии  $\varepsilon$  (2).

Результаты измерений величин  $\eta$  и  $\varepsilon$  при плотности тока, равной  $0.7 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  и различной длительности импульса  $\tau$  электронного пучка, которым облучалась исследуемая смесь, представлены на рис. 1. Каждой точке на рисунке соответствует серия из 300 импульсов облучения. Видно, что увеличение длительности  $\tau$  вызывает снижение степени очистки и увеличение затрат энергии на удаление одной токсичной молекулы. Аналогичный вид имеют зависимости этих величин от плотности тока электронного пучка (рис. 2). Зависимости на рис. 2 получены при одинаковой длительности пучка, равной  $32 \mu\text{s}$  и 300 импульсах облучения для каждой точки. Минимальные значения затрат энергии  $\varepsilon$  в этих опытах составляли величину 3–4 eV на одну молекулу и соответствовали минимальным значениям длительности импульса и плотности тока электронного пучка, которые можно было реализовать на используемой в опытах установке.

Исследование процессов окисления оксидов серы и азота в ионизованных с помощью непрерывных электронных пучков дымовых газах проводилось различными авторами (см., например, [6–8]). На основе этих исследований созданы модели физико-химических процессов, объ-

ясняющие результаты экспериментов на основе свободно-радикального механизма окисления NO и NO<sub>2</sub>. Важную роль в этих процессах играют активные формы кислорода, такие как O и O<sub>3</sub>.

В рамках разработанных для непрерывных пучков электронов моделей нами выполнен численный анализ основных 30 реакций, приводящих к удалению оксидов азота из ионизованного воздуха. Оказалось, что существующие модели даже на качественном уровне не описывают результатов наших экспериментов. В частности, исходя из существующей модели при увеличении длительности электронного пучка должна увеличиваться концентрация атомов кислорода и молекул озона, которые интенсивно окисляют NO. Таким образом, должен наблюдаться рост степени очистки с увеличением длительности импульса облучения. В эксперименте зарегистрирована обратная картина (кривая I на рис. 1): изменение длительности импульса от 32 до 90  $\mu$ s приводит к уменьшению степени очистки с 35 до 8% за 300 импульсов облучения.

Обращает внимание тот факт, что степень очистки, соответственно и количество окисленных молекул NO, реагирует на изменение длительности ионизирующего воздействия в микросекундном диапазоне времен. Типичные характерные времена химических реакций с участием свободных радикалов имеют порядок  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  s [6–9]. Вероятно, в нашем случае важную роль играют реакции с характерными временами  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  s, которые приводят к снижению концентрации активных окисляющих частиц. Такими реакциями могут быть, например, реакции ион-ионной рекомбинации между отрицательными ионами кислорода, участвующими в процессах удаления оксидов азота, и положительными ионами O<sub>2</sub><sup>+</sup> или N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Характерные времена этих реакций при атмосферном давлении ионизованного воздуха составляют единицы и десятки микросекунд [10].

Таким образом, полученные в работе зависимости характеристик процесса очистки от параметров импульсного электронного пучка свидетельствуют о необходимости разработки такой модели плазмохимических процессов, которая в отличие от существующих, учитывая реакции между заряженными и возбужденными частицами, позволила бы адекватно описать окисление оксидов азота в импульсно ионизуемом воздухе.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта № 271 Международного научно-технического центра.

## Список литературы

- [1] *Neau E.L.* // IEEE Transaction on plasma science. 1994. V. 22. N 1. P. 2–10.
- [2] *Валуев А.А., Каклюгин А.С., Норман Г.Э.* и др. // ТВТ. 1990. Т. 28. В. 5. С. 995–1008.
- [3] *Masuda S.* // Pure & Appl. Chem. 1988. V. 60. N 5. P. 727–731.
- [4] *Кузнецов Д.Л., Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н.* // ТВТ. 1996. Т. 34. В. 6. С. 845–852.
- [5] *Ефремов А.М., Ковальчук Б.М., Крейндель Ю.Е.* и др. // ПТЭ. 1987. № 1. С. 167–169.
- [6] *Tokunaga O., Suzuki N.* // Rad. Phys. Chem. 1984. V. 24. N 1. P. 145–165.
- [7] *Person J.C., Ham D.O.* // Rad. Phys. Chem. 1988. V. 31. N 1–3. P. 1–8.
- [8] *Busi F., D'Angelantonio M., Mulazzani O., Tuberini O.* // Rad. Phys. Chem. 1988. V. 31. N 1–3. P. 101–112.
- [9] *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Troe J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. N 2. P. 881–890.
- [10] *Мессу Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 754 с.