

04;10;12

## Диссоциация оксидов азота под действием импульсного пучка электронов

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

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: nov@iep.uran.ru

Поступило в Редакцию 23 марта 2000 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований разложения оксидов азота  $\text{NO}_x$  в модельных газовых смесях, ионизируемых пучком электронов микросекундной длительности. Показано, что основным механизмом разложения оксидов является их диссоциация при взаимодействии с атомарным азотом. При этом в качестве конечного продукта образуются молекулярные кислород и азот.

В дымовых газах тепловых электростанций в больших количествах присутствуют токсичные оксиды азота  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . В связи с необходимостью очистки газов от токсичной примеси в последнее время интенсивно исследуется возможность применения электрофизических методов. В основе этих методов лежит использование химических реакций в газах, ионизованных с помощью различного рода электрических разрядов и электронного пучков. В частности, для этих целей применяются непрерывные ускорители, формирующие электронные пучки с плотностью тока  $10^{-9} - 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  [1–3]. При этом достигается высокая степень очистки от оксидов азота — до 98–100%, затраты энергии на удаление одной токсичной молекулы составляют 15–20 eV [4].

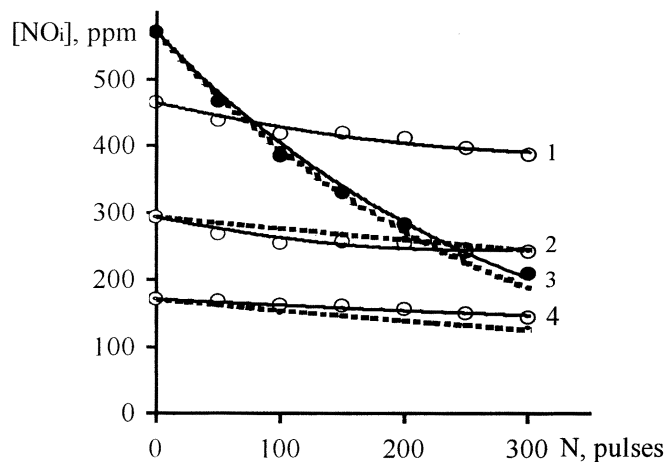
Механизм удаления оксидов азота из дымовых газов с помощью непрерывных электронных пучков достаточно хорошо изучен (см., например, [5]). В ионизованном с их помощью газе в присутствии паров воды протекают реакции образования свободных радикалов типа  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2\text{H}$ . Эти радикалы вступают в реакции с оксидами азота, в результате чего образуется азотная кислота. При добавлении аммиака кислота образует соли аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в виде твердого порошка, который улавливается с помощью фильтров. Такой механизм очистки,

подразумевающий образование некоего продукта и его последующее удаление, приводит к существенному усложнению технологии очистки, поскольку для ее реализации помимо собственно ускорителя электронов и реакционной камеры требуется дополнительное оборудование для подвода в облучаемый газ аммиака и улавливания порошка солей аммония.

Элементный состав оксидов азота совпадает с составом чистого воздуха. В связи с этим наиболее экономичной системой очистки может являться такая, в которой реализуется преобразование оксидов азота непосредственно в молекулярные кислород и азот. Экспериментальному исследованию возможности такого преобразования в смеси, моделирующей дымовой газ, посвящена настоящая работа.

Опыты проводились на установке, содержащей ускоритель электронов, плазмохимическую камеру и систему контроля, подготовки и напуска исследуемой газовой смеси. Ускоритель, аналогичный описанному в [6], формировал электронный пучок с параметрами: сечение пучка  $10 \times 100$  см, энергия электронов 200 keV, длительность импульса на полувысоте  $5 \mu\text{s}$ , плотность тока пучка за выводной фольгой  $4.5 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>. Пучок инжектировался в камеру, объем которой составлял 12 литров. Модельная газовая смесь готовилась из азота N<sub>2</sub>, кислорода O<sub>2</sub> и монооксида азота NO в специальном смесителе, затем она напускалась в предварительно вакуумированную и дважды промытую чистым азотом плазмохимическую камеру. В состав газовой смеси входили азот — от 80 до 90%, кислород — от 0 до 20%, монооксид азота NO — от 100 до 1000 ppm. Контроль качественного и количественного состава газовой смеси осуществлялся с помощью газоанализатора "TESTO-350". Ошибка измерений не превышала 3%. В плазмохимической камере исследуемая смесь принудительно прокачивалась по замкнутому контуру в течение всего времени эксперимента. Во время прокачки смеси без ее облучения электронным пучком в присутствии кислорода в ней происходили процессы естественного химического окисления NO до NO<sub>2</sub>. Спустя некоторое время в смеси устанавливалось динамическое равновесие между концентрациями оксидов азота, после чего газовая смесь облучалась электронным пучком. Облучение проводилось сериями из 50 импульсов.

Типичные зависимости изменения концентрации оксидов азота [NO], [NO<sub>2</sub>] и [NO<sub>x</sub>], где [NO<sub>x</sub>] = [NO] + [NO<sub>2</sub>], от количества импульсов облучения приведены на рисунке. Кривые 1, 2, 4 получены при содержании



Изменение концентраций оксидов азота  $[NO_i]$ , где  $i = 1, 2, x$ , от количества импульсов облучения при различном содержании кислорода в газовой смеси. Сплошные линии — эксперимент, штриховые — расчет.  $[O_2] = 10\%$ , 1 —  $NO_x$ ; 2 —  $NO$ ; 3 —  $NO$ ; 4 —  $NO_2$ ;  $[O_2] = 0\%$ .

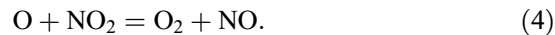
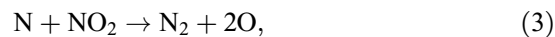
кислорода в смеси 10%, кривая 3 — в смеси, не содержащей кислород. Для всех приведенных зависимостей наблюдается уменьшение концентраций оксидов при увеличении количества импульсов электронного пучка. Это отличается от результатов [7], полученных при содержании  $NO$  более 1200 ppm. В [7] наблюдался вначале рост концентрации  $NO_2$ , а затем, по мере увеличения числа импульсов электронного пучка, ее спад. Вероятно, что при облучении смеси с малым содержанием монооксида азота его окисления до  $NO_2$  не происходит, если же и происходит, то количество вновь образующегося диоксида  $NO_2$  настолько мало, что находится за пределами чувствительности измеряющего прибора. Характерно, что в экспериментах в газовых смесях с малым содержанием  $NO$  и не содержащих кислород при облучении смеси и соответственном уменьшении концентрации  $NO$  наличие  $NO_2$  не было зарегистрировано.

Уменьшение концентрации оксидов азота в соответствии с представлениями о свободно-радикальном механизме окисления  $NO_x$  [5] должно сопровождаться образованием азотной кислоты как конечного продукта

процесса. В описываемых экспериментах кислота была обнаружена в очень малых, практически следовых, количествах. Полученные результаты свидетельствуют о том, что механизмы удаления оксидов азота не исчерпываются только процессами окисления. Более того, в смеси, не содержащей кислород (кривая 3), также наблюдалось снижение концентрации NO.

Альтернативой свободно-радикальному механизму удаления оксидов азота с образованием в качестве конечного продукта азотной кислоты может являться процесс диссоциации  $\text{NO}_x$ , который приводит к образованию атомов, а затем и молекул, азота и кислорода. Известно, что при инъекции электронов в азотно-кислородную смесь энергия пучка расходуется не только на ионизацию и возбуждение компонентов смеси, но и на диссоциацию азота. Расчет распределения энергии электронного пучка в воздухе, выполненный по методу Монте-Карло, показывает, что на диссоциацию молекул азота прямым электронным ударом расходуется около 2.5% энергии пучка. Оценки показывают, что в условиях наших экспериментов концентрация атомарного азота, образовавшегося за счет диссоциации молекул  $\text{N}_2$  прямым ударом быстрых электронов пучка, не превышает  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Концентрация атомарного азота в смеси может существенно увеличиваться за счет процессов диссоциативной рекомбинации ионов  $\text{N}_2^+$ . Расчет показывает, что на образование таких ионов идет около 33.5% энергии пучка. Концентрация молекулярных ионов азота при этом составляет  $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Диссоциативная рекомбинация ионов  $\text{N}_2^+$  приводит к образованию атомарного азота с концентрацией  $\sim 8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

В дальнейшем протекают реакции с участием атомарного азота и молекул примеси, приводящие к снижению концентрации оксидов азота:



Атомарные кислород и азот образуют соответствующие молекулы. Результаты расчетов снижения концентрации оксидов азота по (1)–(4) показаны на рисунке штриховыми линиями. В расчетах использовались

константы скоростей реакций, приведенные в [8]. Видно, что реакции (1)–(4) достаточно точно описывают экспериментальные зависимости.

Таким образом, в работе показано, что процессы очистки дымовых газов от оксидов азота импульсными электронными пучками связаны в основном не с окислением, а с диссоциацией  $\text{NO}_x$ , которая особенно эффективно протекает в смесях с малым содержанием кислорода. Процесс удаления оксидов азота может быть описан следующим образом. При облучении газа импульсным электронным пучком образуются ионы  $\text{N}_2^+$ , затем в реакциях диссоциативной рекомбинации нарабатывается достаточно высокая концентрация атомарного азота. При взаимодействии последнего с оксидами азота происходит их диссоциация с образованием в качестве конечного продукта молекулярных кислорода и азота. Такой механизм удаления токсичной примеси может быть использован при создании безотходной электрофизической технологии очистки дымовых газов.

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

## Список литературы

- [1] Masuda S. // Pure & Appl. Chem. 1988. V. 60. N 5. P. 727–731.
- [2] Neau E.L. // IEEE Transaction on plasma science. 1994. V. 22. N 1. P. 2–10.
- [3] Frank N., Hirano S. // Radiat. Phys. Chem. 1990. V. 35. P. 416–421.
- [4] Person J.C., Ham D.O. // Rad. Phys. Chem. 1988. V. 31. N 1–3. P. 1–8.
- [5] Валуев А.А., Каклюгин А.С., Норман Г.Э. и др. // ТВТ. 1990. Т. 28. В. 5. С. 995–1008.
- [6] Гарусов К.А., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Уварин В.В. // ПТЭ. 1992. В. 3. С. 180–182.
- [7] Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 4. С. 52–56.
- [8] Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970. 351 с.