

03;10;12

## **Влияние оксидов азота на удаление диоксидов серы из дымовых газов импульсными пучками электронов**

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

Институт электрофизики УРО РАН, Екатеринбург

E-mail: nov@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 19 декабря 2000 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований процесса окисления диоксида серы  $\text{SO}_2$  в модельной газовой смеси с различной начальной концентрацией оксида азота  $\text{NO}_2$  при ее ионизации импульсным пучком электронов микросекундной длительности. Показано, что присутствие  $\text{NO}_2$  существенно влияет на процесс окисления  $\text{SO}_2$ .

Одним из способов очистки дымовых газов тепловых электростанций от оксидов серы и азота является их облучение импульсными пучками электронов. В [1] приведены результаты исследований процесса удаления диоксида серы  $\text{SO}_2$  с помощью импульсных электронных пучков. Было показано, что применение таких пучков с оптимальными параметрами позволяет реализовать цепной плазмохимический механизм удаления  $\text{SO}_2$  с малыми затратами энергии — около  $1 \text{ eV/molecule}$ . В этих экспериментах использовались модельные газовые смеси, состав которых отличался от реальных дымовых газов отсутствием примесей оксидов азота  $\text{NO}_x$ . В настоящем сообщении приведены результаты экспериментов, целью которых являлось определение закономерностей удаления  $\text{SO}_2$  в смесях, моделирующих реальные дымовые газы с примесями  $\text{NO}_x$ , при их облучении импульсным пучком электронов микросекундной длительности.

Эксперименты выполнялись с помощью ускорителя электронов, конструкция которого аналогична описанной в работе [2]. Электронный пучок, формируемый ускорителем, имел сечение  $10 \times 100$  см, энергию 200 keV, длительность импульса на полувысоте  $5 \mu\text{s}$  и плотность тока пучка  $12.5 \times 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>. Пучок инжектировался в газовую среду, занимающую объем 12 литров. Исследовалась газовая смесь следующего состава: N<sub>2</sub> (~ 88.5%) + O<sub>2</sub> (10%) + SO<sub>2</sub> (до 0.5% или 5000 ppm) + NO<sub>2</sub> (до 0.1% или 1000 ppm) + H<sub>2</sub>O (1%). Измерения концентраций SO<sub>2</sub> проводились хроматографическим методом. Погрешность измерений не превышала 3%. Используемая методика не позволяла в ходе эксперимента осуществлять одновременный контроль концентраций обоих сортов примеси — оксидов серы и азота. Поэтому в опытах контролировался начальный состав смеси, а в процессе эксперимента концентрация только одного сорта примеси, в данном случае диоксида серы.

В ходе экспериментов определялись количество удаленных в серии импульсов молекул диоксида серы, а также степень очистки и затраты энергии на удаление одной токсичной молекулы. Степень очистки  $\eta$  и затраты энергии  $\varepsilon$  на удаление одной токсичной молекулы SO<sub>2</sub> вычислялись как:

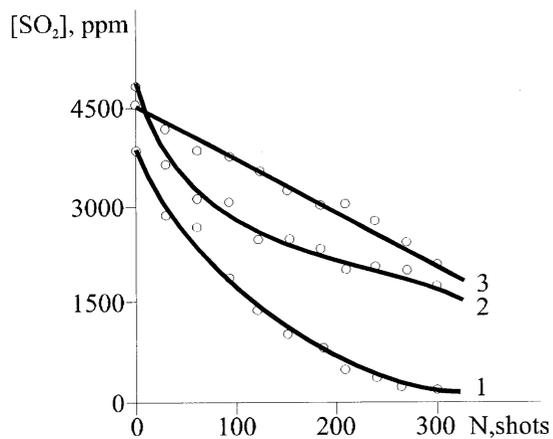
$$\eta = \Delta[\text{SO}_2]/[\text{SO}_2]_0,$$

$$\varepsilon = WN/e\Delta[\text{SO}_2] \text{ (eV/molecule)}.$$

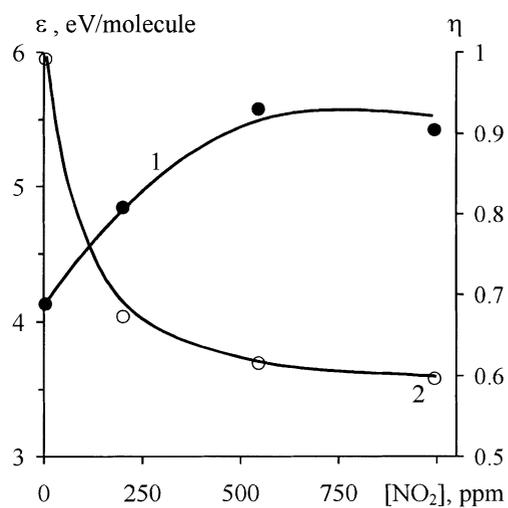
Здесь  $\Delta[\text{SO}_2]$  — изменение концентрации диоксида серы за серию импульсов облучения (см<sup>-3</sup>),  $[\text{SO}_2]_0$  — начальная концентрация диоксида серы в исследуемой смеси (см<sup>-3</sup>),  $W$  — поглощенная в газе энергия пучка за один импульс (J/см<sup>3</sup>),  $N$  — количество импульсов в серии облучения,  $e$  — заряд электрона (С). Определение величины поглощаемой газом энергии электронного пучка  $W$  проводилось экспериментально с помощью пленочных дозиметров по стандартной методике.

Зависимости изменения концентрации диоксида серы от количества импульсов  $N$  облучения смеси при различной начальной концентрации NO<sub>2</sub> показаны на рис. 1. Видно, что снижение концентрации SO<sub>2</sub> зависит от содержания в исследуемой смеси оксида азота. При отсутствии примеси NO<sub>2</sub> (кривая 1) эффективность окисления диоксида серы являлась максимальной, при этом степень очистки  $\eta \sim 98\%$ . Добавки NO<sub>2</sub> в газовую смесь ухудшали эффективность удаления SO<sub>2</sub> (кривые 2 и 3): степень очистки  $\eta$  снижалась при этом до 63 и 60% соответственно).

Энергетической характеристикой процесса удаления диоксида серы являются затраты энергии  $\varepsilon$  на удаление одной молекулы SO<sub>2</sub>. На рис. 2



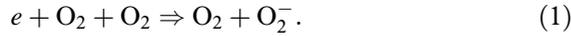
**Рис. 1.** Изменение концентрации диоксида серы от количества импульсов облучения  $N$ . Концентрация примеси  $NO_2$ , ppm: 1 — 0; 2 — 1000; 3 — 500.



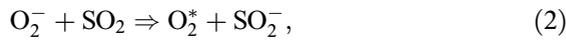
**Рис. 2.** Затраты энергии  $\varepsilon$  (1) и степени очистки  $\eta$  (2) при удалении диоксида серы  $SO_2$  в зависимости от начальной концентрации  $NO_2$ .

приведены зависимости величины  $\varepsilon$  от начальной концентрации  $\text{NO}_2$  в исследуемой смеси (1), здесь же показана зависимость степени очистки  $\eta$  (2). Количество импульсов облучения было равно 300 для каждой точки. Видно, что увеличение начальной концентрации  $\text{NO}_2$  вызывает снижение степени очистки смеси от диоксида серы и увеличение затрат энергии на удаление одной молекулы  $\text{SO}_2$ .

Очевидной причиной этого является то, что наличие примеси  $\text{NO}_2$  в исследуемой смеси приводит к изменению плазмохимических процессов удаления диоксида серы  $\text{SO}_2$ . Однако механизм влияния примеси оксидов азота не вполне ясен. В соответствии с [1,3] основную роль в цепном процессе удаления  $\text{SO}_2$  играют отрицательные ионы кислорода  $\text{O}_2^-$ , которые инициируют цепной механизм окисления диоксида серы. Их образование наиболее интенсивно в условиях описываемых экспериментов происходит в реакции трехчастичного прилипания [4]:



В цепи реакций участвуют также ионы  $\text{SO}_2^-$ , которые образуются в результате зарядового обмена:

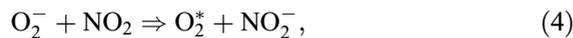


где  $\text{O}_2^*$  — колебательно-возбужденные молекулы кислорода. Присутствие в газовой смеси молекул  $\text{NO}_2$  может вызвать инициирование конкурирующих процессов, приводящих к снижению концентрации как отрицательных ионов кислорода  $\text{O}_2^-$ , так и ионов  $\text{SO}_2^-$ . Одним из таких процессов может быть прилипание термализованных электронов пучка к электроотрицательной молекуле  $\text{NO}_2$ , обладающей энергией сродства к электрону, равной 2.42 eV:



Однако оценки, выполненные для условий экспериментов, показывают, что образование отрицательных ионов в реакции (1) происходит более чем в 40 раз интенсивнее, чем в реакции (3). Таким образом, убыль электронов за счет прилипания в реакции (3) не может существенным образом влиять на инициирование цепного механизма окисления  $\text{SO}_2$ .

Значительное влияние примесь  $\text{NO}_2$  оказывает на концентрацию ионов  $\text{SO}_2^-$ . В ионизированной смеси достаточно интенсивно протекает конкурирующая с (2) реакция перезарядки



константа скорости которой заметно выше, чем реакции (2). Для реакции (2) ее значение составляет  $k_2 \sim 4.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$ , а для реакции (4)  $k_4 \sim 12 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$  [5]. Однако наиболее существенное влияние на снижение эффективности удаления  $\text{SO}_2$  при наличии в смеси оксидов азота оказывает реакция перезарядки отрицательных ионов:



Эта реакция протекает достаточно интенсивно, ее константа скорости равна  $k_5 \sim 4.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$  [5]. Простые расчеты, выполненные для условий экспериментов, показывают, что при начальной концентрации  $[\text{SO}_2]_0 \sim 4500 \text{ ppm}$  добавление в смесь  $1000\text{--}500 \text{ ppm}$   $\text{NO}_2$  приводит к снижению концентрации отрицательных ионов  $\text{SO}_2^-$  примерно на два порядка. Соответственно снижается вероятность протекания цепного механизма окисления  $\text{SO}_2$ , что вызывает уменьшение степени очистки и повышение затрат энергии на удаление одной молекулы оксидов серы (рис. 2).

Приведенные реакции, естественно, не описывают всего процесса, хотя и позволяют установить общие закономерности. Неясным остается вопрос о количественном влиянии примеси  $\text{NO}_2$ . Например, на рис. 2 видно, что затраты энергии  $\varepsilon$  растут с увеличением концентрации примеси оксидов азота до  $\sim 500 \text{ ppm}$ , затем они несколько снижаются. Это же следует и из сравнения кривых 2 и 3 на рис. 1. Для уточнения механизма взаимного влияния примесных оксидов при их удалении из дымовых газов необходимы дополнительные исследования.

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

## Список литературы

- [1] Кузнецов Д.Л., Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 6. С. 845–852.
- [2] Гарусов К.А., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Уварин В.В. // ПТЭ. 1992. В. 3. С. 180–182.
- [3] Баранчиков Е.И., Беленький Г.С., Денисенко В.П. и др. // ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 1. С. 120–123.
- [4] Месси Г. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 754 с.
- [5] Вирин Л.И., Джагацпаян Р.В., Карачевцев Г.В. и др. Ионно-молекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1979. 547 с.