

02;10,12

Конверсия оксидов азота в азотно-кислородной смеси, возбуждаемой микросекундным пучком электронов

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

Институт электрофизики УрО РАН,
620016 Екатеринбург, Россия
e-mail: nov@ier.uran.ru

(Поступило в Редакцию 14 июня 2001 г.)

Приведены результаты экспериментальных исследований процесса удаления оксидов азота из газовой смеси, моделирующей дымовые газы тепловых электростанций, при ее ионизации импульсным пучком электронов микросекундной длительности. Показано влияние плотности тока и длительности импульса электронного пучка, а также концентрации удаляемой примеси и кислорода на характеристики очистки. Установлено, что конверсия оксидов азота, инициируемая импульсными пучками электронов, не описывается моделями, разработанными для стационарных электронных пучков.

Введение

Оксиды азота NO_x , в больших количествах присутствующие в отходящих газах тепловых электростанций, металлургического и ряда других производств, являются теми примесями, которые наносят существенный вред окружающей среде. Их удаление из промышленных газообразных отходов является важной экологической задачей. Один из способов удаления NO_x основан на предварительной обработке отходящих газов электронными пучками и/или электрическими разрядами (см., например, [1]). В соответствии с теоретическими представлениями, описание которых отражено в [1–3], под действием термализованных электронов пучка или электронов разряда в увлажненном отходящем газе образуются свободные радикалы O , OH , O_2H и другие, которые приводят к окислению NO и NO_2 до азотной кислоты HNO_3 . При добавлении аммиака в реакции с азотной кислотой образуются соли аммония NH_4NO_3 в виде порошка, который затем следует улавливать с помощью различного рода фильтров.

Подобная технология, использующая ускорители электронов непрерывного действия, апробирована в реальных условиях действующего производства [1,4,5]. Было показано, что этот способ очистки позволяет снижать концентрацию NO_x более чем на 80%. Однако широкому распространению метода очистки, основанному на применении непрерывных пучков электронов, препятствуют высокие значения затрат энергии на удаление примеси. В зависимости от конкретных условий эти затраты составляют величину от 20 до 50 eV на одну молекулу (eV/mol). Это приводит к высокому уровню потребляемой мощности и делает метод неконкурентоспособным. Аналогичные проблемы возникают и в случае удаления оксидов серы SO_2 : при использовании непрерывных электронных пучков достигаются высокие величины степени очистки, но затраты энергии при этом составляют неприемлемо высокие значения.

В [6,7] было показано, что для удаления оксидов серы эффективно использование импульсных электронных

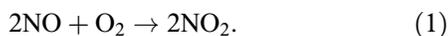
пучков микросекундной длительности. В этом случае при оптимальных плотностях тока и длительности импульса электронного пучка в очищаемом газе реализуется цепной механизм окисления SO_2 [8]. Основными реакциями, реализующими такой механизм, являются в основном реакции с участием заряженных и возбужденных частиц. При этом достигаются минимальные затраты энергии $\sim 1 \text{ eV/mol}$ [9] и степени очистки более 90%. Высокая эффективность процесса связана с тем, что термализованные электроны пучка несколько раз участвуют в реакциях прилипания, образуя отрицательные ионы молекулы кислорода. Регулируя плотность тока пучка, удается инициировать образование оптимальной концентрации активных частиц, а изменение длительности пучка позволяет исключить протекание конкурирующих процессов [7]. В [10,11] представлены результаты экспериментов, которые показывают, что применение импульсных электронных пучков для удаления оксидов азота также вызывает снижение затрат энергии. В настоящей работе приведены данные экспериментальных исследований конверсии оксидов азота NO_x под действием микросекундных пучков электронов в смесях, моделирующих дымовые газы.

Техника и методика эксперимента

При проведении исследований использовалась установка, созданная на базе импульсного ускорителя электронов с плазменным катодом, конструкция которого аналогична описанной в [12]. Ускоритель формировал радиально расходящийся электронный пучок, сечение которого за выводной фольгой составляло 1.44 m^2 . Энергия электронов пучка была равна 300–280 keV, плотность тока пучка j могла изменяться от $0.2 \cdot 10^{-3}$ до $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, длительность импульса (на полувысоте) τ — от 32 до 90 μs . Электронный пучок инжектировался в газовую камеру объемом 0.17 m^3 , образованную заземленной выводной фольгой ускорителя и металлическим цилиндром, к которому мог подключаться конденсатор

емкостью $9 \mu\text{F}$, заряжаемый от внешнего источника до максимального напряжения 20 kV . Расстояние между стенками камеры равнялось 10 cm . Энергия, поглощенная в газовом зазоре, определялась как $W = j\tau D$, где D — доза поглощенной газом энергии на единице длины. Произведение $j\tau$ определялось интегрированием осциллограмм тока и напряжения, величина D измерялась с помощью пленочных детекторов типа ЦДП-Ф-2 по стандартной методике [13].

Облучению подвергались газовые смеси с соотношением основных компонент $\text{N}_2:\text{O}_2 \approx 90:10$ и примесью NO_x . Модельная смесь $\text{N}_2\text{—NO}$ с контролируемым содержанием компонент готовилась в специальном смесителе, непосредственно перед началом опыта эта смесь напускалась в газовую камеру, предварительно заполненную кислородом. Смесь выдерживалась в камере несколько часов, в течение которых концентрация примеси монооксида азота снижалась на $15\text{—}20\%$ в результате реакции окисления оксида азота



Во время выдержки производился периодический контроль концентрации NO . После установления в камере динамического равновесия между компонентами состав смеси считался исходным и она подвергалась облучению электронным пучком. Таким образом исключалось влияние процесса естественного окисления NO до NO_2 как в объеме, так и на стенках камеры во время проведения опыта.

Контроль состава газовой смеси проводился несколькими методами. Для определения концентраций азота и кислорода применялся газовый хроматограф "Цвет-500", для измерений концентраций кислорода и оксидов азота NO_x использовался газоанализатор "TESTO-350". Кроме того, применялся анализ смеси на содержание NO и NO_x кондуктометрическим методом [14] с использованием криогенного отделения NO от NO_2 . В первом случае при криогенном отделении NO от NO_2 определялась концентрация $[\text{NO}]$, а во втором, без разделения, — концентрация $[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2]$. Содержание оксидов азота находилось из калибровочного графика зависимости концентрации $[\text{NO}]$ от проводимости поглотительного раствора, которая была определена в отдельном эксперименте на стандартных газовых смесях $\text{NO} + \text{N}_2$ для интервала концентраций NO от 200 до 5500 ppm . Среднестатистическая погрешность определения концентраций компонент смеси, в том числе и оксидов азота, не превышала 0.03 .

Облучение исследуемой газовой смеси осуществлялось в одиночном режиме следования импульсов. В каждом опыте производилось $300\text{—}500$ импульсов, при этом содержание оксидов азота контролировалось через каждые 50 импульсов. В ходе экспериментов определялись количество удаленных молекул примеси, степень очистки смеси η и затраты энергии ε на удаление одной молекулы примеси. Эти величины рассчитывались следующим образом: $\eta = \Delta[\text{NO}_x]/[\text{NO}_x]_0 (\%)$,

$\varepsilon = WN/e\Delta[\text{NO}_x]$ (eV/mol). Здесь $[\text{NO}_x]_0$ и $\Delta[\text{NO}_x]$ — начальная концентрация примеси и изменение ее концентрации за серию импульсов облучения соответственно (cm^{-3}); W — энергия, вводимая в газ электронным пучком (J/cm^3); N — количество импульсов облучения в серии; e — заряд электрона (C). Общая погрешность измерений величины ε с учетом погрешности определения поглощенной энергии W не превышала 0.3 .

Результаты экспериментальных исследований

Предварительные эксперименты проводились в смеси $\text{N}_2\text{—O}_2$ без примеси NO_x , при этом было установлено, что образование оксидов азота не происходит во всем диапазоне используемых параметров электронного пучка. При добавлении в азотно-кислородную смесь примеси NO_x во всех опытах при облучении газа электронным пучком наблюдалось практически линейное снижение концентраций NO и NO_x с ростом количества импульсов облучения N . При этом в зависимости от начальной концентрации примеси наклон прямых $[\text{NO}_x] \sim f(N)$ изменялся: при более высоких значениях $[\text{NO}_x]_0$ угол наклона прямых был больше [10]. Эти результаты свидетельствуют о том, что, во-первых, процесс конверсии оксидов азота от их начальной концентрации и, во-вторых, при высоких концентрациях примеси за каждый импульс облучения удалялось больше молекул, чем при низких $[\text{NO}_x]_0$.

В соответствии с моделью удаления оксидов азота, основанной на преимущественном протекании свободно-радикальных процессов окисления, основным конечным продуктом конверсии NO_x является азотная кислота. Если в наших экспериментах в смесь добавлялись пары воды, то в результате облучения на стенках камеры также регистрировались капли сильноразбавленной азотной кислоты. Однако используемые методики и аппаратура не позволили провести количественные измерения. Поэтому сопоставить количество молекул азотной кислоты и концентрацию удаленной примеси $\Delta[\text{NO}_x]$ не удалось. Других продуктов в жидком или твердом виде зарегистрировано не было.

На рис. 1 приведены характерные для всех опытов зависимости концентраций оксидов азота от количества импульсов электронного пучка. Значения начальных концентраций примесей отложены на оси ординат при $N = 0$. Зависимость 4 соответствует изменению концентрации монооксида азота NO , кривая 3 описывает поведение диоксида NO_2 . Если для монооксида азота наблюдается линейная зависимость, то поведение концентрации NO_2 отличается от линейной. При воздействии на газовую смесь электронного пучка происходит окисление NO до NO_2 , при этом концентрация последнего вначале возрастает с ростом числа импульсов облучения. В дальнейшем концентрация NO_2 , так же как и NO , снижается. Кривая 1 соответствует поведению концентрации NO_x , равной сумме концентраций NO и

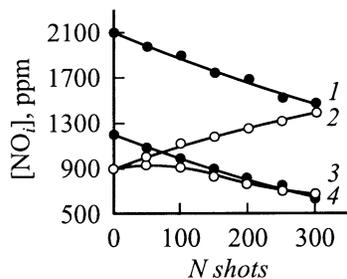


Рис. 1. Зависимости концентраций оксидов азота $[NO_i]$ от количества импульсов облучения N . $j = 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $\tau = 42 \mu\text{s}$. 1 — $[NO_x]$; 2 — $[NO_2]$, расчет по (1); 3 — $[NO_2]$; 4 — $[NO]$.

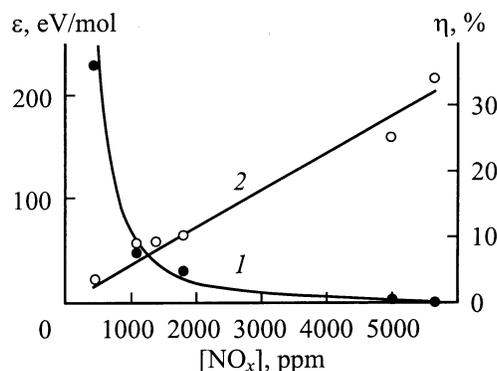


Рис. 2. Зависимости затрат энергии ϵ (1) и степени очистки η (2) от начального содержания примеси NO_x . Соотношение $N_2:O_2:H_2O \approx 87:10:3$.

NO_2 . Такие изменения концентраций примесей дают основание предположить, что их удаление из смеси не связано с протеканием реакции (1). Действительно, по реакции (1) уменьшение концентрации NO должно сопровождаться увеличением содержания NO_2 в соответствии со стехиометрическим соотношением оксидов для этой реакции (кривая 2 на рис. 1). В этом случае содержание в смеси NO_x , как суммы всех оксидов азота, не должно изменяться. В опытах этого не наблюдается. Таким образом, из приведенных результатов следует, что облучение смеси электронным пучком вызывает снижение концентраций примесей, при этом процессы, вызывающие это снижение, не описываются простым выражением (1).

Энергетической характеристикой процесса удаления оксидов азота являются затраты энергии на окисление одной молекулы примеси. На рис. 2 приведена зависимость величины ϵ от начальной концентрации NO_x в исследуемой смеси (кривая 1), здесь же показана зависимость степени очистки η (кривая 2). Количество импульсов облучения для каждой точки равно 300, плотность тока пучка электронов была равна $0.3 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, а длительность импульса — $42 \mu\text{s}$. Характер изменения затрат энергии ϵ соответствует зависимостям, приведенным на рис. 1. При малых

концентрациях NO_x величина ϵ значительна и составляет десятки электрон-вольт на одну молекулу. Например, для содержания $[NO_x]_0 \sim 1000 \text{ ppm}$ затраты энергии составляют $\sim 50 \text{ eV/mol}$. Увеличение $[NO_x]_0$ приводит к снижению затрат ϵ : так, при начальной концентрации монооксида азота 5500 ppm величина ϵ снижается до $\sim 2 \text{ eV/mol}$. Для сравнения можно указать, что энергия диссоциации молекулы NO равна 6.5 eV , энергия диссоциации молекулярного кислорода — 5.12 eV [15]. Видно, что процесс диссоциации примеси прямым электронным ударом вряд ли является основным процессом конверсии NO_x .

Приведенные данные подтверждают высказанное ранее замечание о том, что на процесс очистки исходной газовой смеси от оксидов азота большое влияние оказывает начальная концентрация примеси. В ходе экспериментов также выяснилось, что параметры электронного пучка (плотность тока j и длительность импульса τ) влияют на конверсию примеси, а именно на степень очистки η и затраты энергии ϵ [16]. Результаты измерений величин η и ϵ при плотности тока, равной $0.7 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, и различной длительности импульса τ электронного пучка, которым облучалась исследуемая смесь, представлены на рис. 3, а. Видно, что увеличение длительности τ 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. 3, б). Зависимости на рис. 3, б получены при одинаковой длительности пучка, равной $32 \mu\text{s}$. Минимальные значения затрат энергии ϵ в этих опытах составляли величину $3\text{--}4 \text{ eV}$ на одну молекулу и соответствовали минимальным значениям длительности импульса и плотности тока электронного пучка, которые можно было реализовать на используемой в опытах установке.

В рамках теоретических представлений, основанных на свободно-радикальном механизме окисления NO_x , полученные результаты не находят даже качественного объяснения. Действительно, в соответствии с этим механизмом [1–3] большую роль в конверсии оксидов азота должны играть такие активные частицы, как O и O_3 , радикалы OH , O_2H и другие. Их концентрация

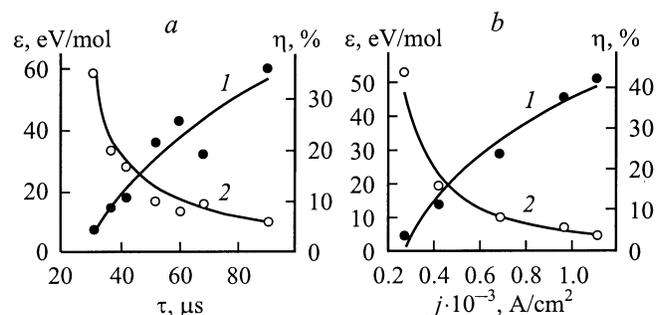


Рис. 3. Влияние длительности τ электронного пучка (а) и его плотности тока j (б) на степень очистки η (1) и величину затрат энергии ϵ (2) при начальной концентрации оксидов азота 1000 ppm .

возрастает с увеличением дозы энергии, поглощенной в газе, т.е. при фиксированной длительности импульса, с увеличением плотности тока пучка. При этом должно наблюдаться увеличение количества удаленных молекул и степени очистки газовой смеси. Однако результаты опытов (рис. 3, *b*, кривая 1) не соответствуют этому выводу.

Обращает на себя внимание тот факт, что количество удаленных молекул оксидов азота и соответственно степень очистки реагируют на изменение длительности ионизирующего воздействия в микросекундном диапазоне времени (рис. 3, *a*, кривая 1). Типичные характерные времена химических реакций с участием свободных радикалов, учитываемых в моделях [1–3], имеют порядок 10^{-3} – 10^{-4} с [17,18]. Из опытов видно, что в случае импульсной ионизации важную роль играют процессы с характерными временами $\sim 10^{-6}$ с. Такими реакциями могут быть, например, реакции электрон-ионной или ион-ионной рекомбинации между, с одной стороны, электронами и отрицательными ионами кислорода или примеси и, с другой стороны, положительными ионами O_2^+ , N_2^+ или другими. Характерные времена этих реакций при атмосферном давлении ионизованного воздуха составляют единицы микросекунд [18,19].

Помимо параметров электронного пучка и начальной концентрации оксидов азота характеристики процесса конверсии NO_x зависят также от содержания в смеси кислорода. В реальных дымовых газах концентрация O_2 изменяется в пределах от единиц до десятка процентов. На рис. 4 приведены зависимости затрат энергии на удаление одной молекулы примеси ε и степени очистки газовой смеси η от концентрации кислорода. Эксперименты выполнялись в смеси $N_2 : O_2 \approx 88$ – $98 : 10$ – 2 при содержании оксидов азота от 100 до 1000 ppm. При приготовлении смеси увеличение концентрации кислорода осуществлялось за счет уменьшения концентрации азота. Из рисунка видно, что наличие в смеси кислорода приводит к уменьшению количества удаленных молекул примеси NO_x , т.е. к снижению степени очистки

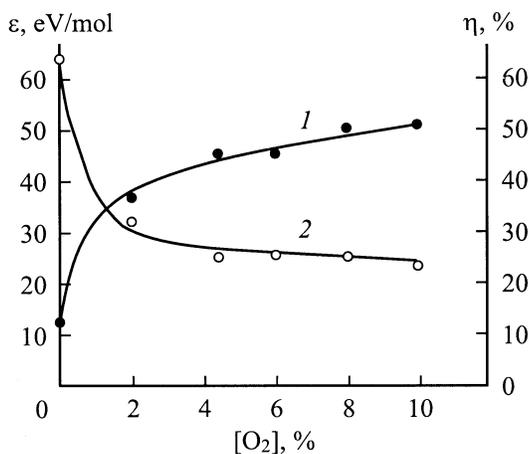


Рис. 4. Зависимость затрат энергии ε (1) и степени очистки η (2) от концентрации кислорода. Начальная концентрация оксидов азота 600 ppm.

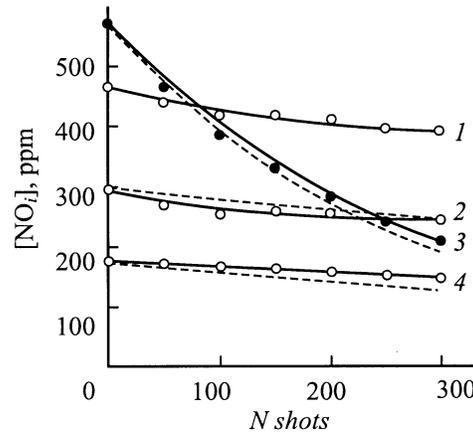


Рис. 5. Изменение концентраций оксидов азота $[NO_i]$, где $i = 1, 2, x$, от количества импульсов облучения при различном содержании кислорода в газовой смеси. Сплошные кривые — эксперимент, штриховые — расчет. $[O_2] = 10\%$: 1 — NO_x ; 2 — NO ; 4 — NO_2 ; $[O_2] = 0\%$: 3 — NO .

и росту затрат энергии. Увеличение процентного содержания кислорода вызывает дальнейшее ухудшение характеристики очистки.

Типичные зависимости изменения концентрации оксидов азота $[NO]$, $[NO_2]$ и $[NO_x]$, где $[NO_x] = [NO] + [NO_2]$, от количества импульсов облучения приведены на рис. 5. Кривые 1, 2, 4 получены при содержании 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.

В соответствии с существующими свободно-радикальными моделями конверсии NO_x в ионизованном газе увеличение концентрации кислорода в смеси должно приводить к ускорению реакций окисления оксидов азота и соответственно уменьшению их концентрации. Этого в данных экспериментах не наблюдается. Полученные результаты свидетельствуют о том, что механизм конверсии оксидов азота не исчерпывается только процессами окисления. Более того, в смеси, не содержащей кислород, наблюдается наиболее интенсивное снижение концентрации оксидов азота, соответствующее максимальной степени очистки (рис. 5, кривая 3). Альтернативой свободно-радикальному механизму удаления оксидов азота с образованием в качестве конечного продукта азотной кислоты может являться процесс диссоциации NO_x , который приводит к образованию атомов, а затем и молекул азота и кислорода [20].

При инъекции быстрых электронов в азотно-кислородную смесь их энергия расходуется не только на ионизацию и возбуждение компонентов смеси, но и на диссоциацию азота. Зная значения энергии образования тех или иных состояний компонентов смеси, можно провести оценки концентраций этих компонент. Такие оценки показали, что в условиях наших экспериментов концентрация атомарного азота, образовавшегося за счет

диссоциации молекул N_2 прямым ударом быстрых электронов пучка, не превышает 10^{12} cm^{-3} . Концентрация атомарного азота в смеси существенно увеличивается за счет процессов диссоциативной рекомбинации ионов N_2^+ , что 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 и образованию молекул N_2 и O_2 . Результаты расчетов снижения концентрации оксидов азота в соответствии с предложенным в [20] механизмом показаны на рис. 5 штриховыми кривыми. В расчетах использовались константы скоростей реакций, приведенные в [8].

При исследовании удаления оксидов серы микросекундными пучками электронов было показано [7], что наложение на ионизованную модельную смесь слабого электрического поля с напряженностью $E \sim 200\text{--}500 \text{ V/cm}$ приводит к интенсификации процесса плазмохимического окисления SO_2 . Это связано с образованием дополнительного канала наработки колебательно-возбужденных молекул кислорода O_2^* , участвующих в цепном механизме [21]. Представляло интерес выяснить влияние внешнего поля на конверсию оксидов азота. Такие эксперименты были выполнены в смесях с содержанием NO_x от 100 до 3300 ppm, а также при добавлении паров воды от 0.1 до 1.0% и при напряженности внешнего поля $E \sim 0\text{--}2000 \text{ V/cm}$. Оказалось, что в пределах ошибки измерений результаты опытов при наличии внешнего поля и без него приблизительно совпадают. Этот факт свидетельствует о незначительной роли молекул O_2^* в процессе конверсии оксидов азота.

Заключение

Выполненные в данной работе экспериментальные исследования позволяют сделать следующие выводы. На процесс конверсии оксидов азота под действием импульсных электронных пучков существенное влияние оказывает начальная концентрация примеси. При этом минимальные затраты энергии на удаление одной молекулы ($\epsilon_{\min} \sim 2 \text{ eV}$) реализуются при высоком содержании примеси. Характеристики процесса удаления NO_x существенным образом зависят от параметров электронного пучка и содержания кислорода в облучаемом газе. Процесс конверсии NO_x в ионизованной азотно-кислородной смеси не исчерпывается реакциями окисления, при малой концентрации кислорода наиболее вероятен процесс диссоциации оксидов азота. Механизм конверсии NO_x , разработанный для условий стационарной ионизации газа и основанный на реакциях с участием свободных радикалов, не описывает экспериментальных результатов, полученных с использованием импульсных электронных пучков. Для объяснения полученных результатов необходимо создание адекватной нестационарной модели, учитывающей, с одной стороны, плазмохимические процессы между нейтральными, заряженными и возбужденными частицами, а с другой — реакции свободных радикалов.

Работа выполнялась при поддержке Международного научно-технического центра (проект № 271).

Список литературы

- [1] Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control / Ed. B.M. Penetrante, S.E. Schultheis. NATO ASI Series. Vol. G. 34. Heidelberg; Berlin: Springer Verlag, 1993. Pt A. 398 p. Pt B. 397 p.
- [2] Person J.C., Ham D.O. // Rad. Phys. Chem. 1988. Vol. 31. N 1–3. P. 1–8.
- [3] Tokunaga O., Suzuki N. // Rad. Phys. Chem. 1984. Vol. 24. N 1. P. 145–165.
- [4] Frank N., Hirano S., Kawamura K. // Rad. Phys. Chem. 1988. Vol. 31. N 1–3. P. 57–65.
- [5] Chmielewsky A.G. et al. // Rad. Phys. Chem. 1995. Vol. 46. N 4–6. P. 1063–1066.
- [6] Kuznetsov D.L., Mesyats G.A., Новоселов Ю.Н. // Noval Application of Lasers and Pulsed Power / Ed. R.D. Curry. SPIE. 2374. 1995. P. 142–145.
- [7] Кузнецов Д.Л., Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 6. С. 845–852.
- [8] Баранчиков Е.И., Бельский Г.С., Денисенко В.П. и др. // ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 1. С. 120–124.
- [9] Игнатъев А.В., Кузнецов Д.Л., Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 22. С. 53–56.
- [10] Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 4. С. 52–56.
- [11] Nakagawa Y., Kawauchi H. // Jap. J. Appl. Phys. 1998. Vol. 37. P. 91–94.
- [12] Ефремов А.М., Ковальчук Б.М., Толкачев В.С. и др. // ПТЭ. 1987. № 1. С. 99–101.
- [13] Генералова В.В., Гурский М.Н. Дозиметрия в радиационной технологии. М.: Изд-во стандартов, 1981. 132 с.
- [14] Худякова Е.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического анализа. М.: Химия, 1976. 304 с.
- [15] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
- [16] Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 15. С. 47–51.
- [17] Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций. М. Наука, 1970. 351 с.
- [18] Вирин Л.И., Джагацпаян Р.В., Карачевцев Г.В. и др. Ионно-молекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1979. 547 с.
- [19] Смирнов Б.М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: Атомиздат, 1974. 456 с.
- [20] Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 16. С. 30–34.
- [21] Новоселов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 23. С. 58–61.