

03;04;10

## Эффект электрического поля при конверсии сероуглерода в ионизованном воздухе

© Ю.Н. Новоселов, В.В. Рыжов, А.И. Суслов

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: nov@ier.uran.ru

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

E-mail: suslov@to.hcei.tsc.ru

Поступило в Редакцию 15 ноября 2001 г.

Исследовано влияние электрического поля на процесс конверсии сероуглерода в газовой смеси азота и кислорода, подвергаемой воздействию сильноточного пучка электронов наносекундной длительности или слаботочного микросекундного пучка. Показано, что в зависимости от способа ионизации газа внешнее электрическое поле вызывает изменение эффективности конверсии либо за счет синтеза оксидов азота, либо в результате изменения скорости образования кластерных ионов.

Исследования конверсии сероуглерода  $CS_2$  при генерации свободных радикалов в ионизованном воздухе связаны с разработкой научных основ электрофизической технологии очистки промышленных газообразных отходов от  $CS_2$ , в частности с помощью импульсных пучков электронов [1]. Известно также [2], что аналогичные процессы с участием  $CS_2$ , существенны для глобального цикла серы в атмосфере. В [3] было отмечено, что в зависимости от способа ионизации воздуха возможны разные механизмы конверсии сероуглерода с образованием конечных продуктов в газообразном или твердом состоянии. При ионизации сильноточным наносекундным пучком реализуется цепной механизм окисления  $CS_2$ , конечным продуктом при этом являются оксиды серы  $SO_2$  и углерода  $CO$  и  $CO_2$ . При использовании слаботочного пучка микросекундной длительности основными каналами конверсии являются ионно-молекулярные реакции и процессы с участием кластеров, при этом конечным продуктом являются твердые частицы  $(CS_2)_n$ .

В [4,5] приведены результаты экспериментальных исследований конверсии  $\text{CS}_2$  в смесях атмосферного давления, подобных воздуху, при зажигании объемных разрядов, инициируемых [4] и поддерживаемых [5] импульсными пучками электронов. При инициировании разряда электронным пучком наносекундной длительности [4] объемный разряд зажигался при напряженности электрического поля в столбе разряда  $E \sim 1-10 \text{ kV/cm}$ . Было отмечено, что затраты энергии на конверсию одной молекулы  $\text{CS}_2$  возрастают с увеличением  $E$  от 0.6 до  $30 \text{ eV/mol}$ . Это связано не только с ростом вводимой в газ энергии, но и с тем, что количество конвертируемых молекул  $\Delta[\text{CS}_2]$  монотонно снижается с увеличением поля. Пучком электронов микросекундной длительности поддерживался объемный разряд в аналогичных смесях при напряженности поля в межэлектродном промежутке  $E \sim 10-500 \text{ V/cm}$  [5]. Зависимость  $\Delta[\text{CS}_2]$  от  $E$  носила немонотонный характер с ярко выраженными экстремумами, затраты энергии изменялись также немонотонно от 0.8 до  $2.2 \text{ eV/mol}$ . Малые затраты энергии на конверсию одной молекулы  $\text{CS}_2$  по сравнению, например, с энергией разрыва связи  $\text{CS-S}$  —  $4.5 \text{ eV}$  свидетельствуют о протекании цепных реакций окисления [4] или полимеризации [5] сероуглерода.

В настоящей работе методом численного моделирования проведено исследование влияния электрического поля на конверсию молекул сероуглерода в воздухе, при его ионизации электронными пучками двух указанных выше типов.

Для анализа механизмов конверсии  $\text{CS}_2$  нами разработана модель плазмохимических процессов в ионизованном воздухе с примесью сероуглерода [6]. Модель включает расчет системы подвода энергии к объемному разряду (с учетом параметров электронного пучка и схемы питания разрядного промежутка), расчет характеристик плазмы, констант скорости элементарных процессов с участием электронов, кинетики заряженных частиц и свободных радикалов. Набор рассматриваемых реакций включает процессы с участием электронов, отрицательных и положительных ионов, молекул и радикалов в основном и возбужденном состояниях. Всего учитывается более 300 процессов.

Расчеты выполнялись для экспериментальных условий [4,5]: исследовалась смесь газов  $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CS}_2$  атмосферного давления при содержании кислорода 10% и примеси сероуглерода 0.3–1.0%. В диапазоне содержания  $\text{CS}_2$  от 0.3 до 0.8% относительная ошибка измерения концентрации в этих экспериментах не превышала 0.05 а для диапазона 0.8–1.0% ошибка

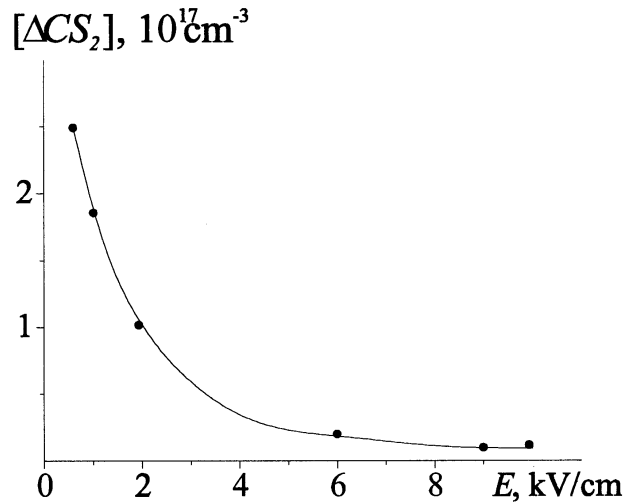
была менее 0.03. Электронный пучок в одном случае имел длительность  $t \sim 5$  ns и плотность тока  $j \sim 800$  A/cm<sup>2</sup>, в другом —  $t \sim 5$   $\mu$ s и  $j \sim 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>. В расчетах напряженность электрического поля изменялась в диапазоне от 1 до 10 kV/cm для разряда, инициируемого пучком электронов наносекундной длительности, и от 10 до 1000 V/cm для разряда, поддерживаемого микросекундным пучком.

Анализ процессов с участием молекул сероуглерода в ионизованном воздухе показал существенное различие механизмов конверсии CS<sub>2</sub>. В зависимости от соотношения концентраций ионов A<sup>±</sup> и свободных радикалов O в плазме возможна реализация процессов либо цепного окисления, либо образования кластеров типа A<sup>±</sup>(CS<sub>2</sub>)<sub>n</sub> с последующей полимеризацией CS<sub>2</sub>. Цепной механизм окисления, предложенный нами в [1], реализуется при ионизации смеси высокого давления электронным пучком высокой плотности. При этом основным реагентом, инициирующим цепь реакций и лимитирующим интенсивность цепного процесса, является свободный радикал O — атом кислорода. Его наработка в смеси N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub> атмосферного давления происходит через электронные состояния O<sub>2</sub> и в реакциях с электронно-возбужденными молекулами азота N<sub>2</sub><sup>\*</sup>:



Моделирование условий экспериментов [4] с пучком электронов высокой плотности показало, что интенсивное образование кислородных радикалов O в плазме приводит к тому, что отношение их концентрации к концентрации ионов составляет величину  $[O]/A^\pm \sim 10^2 - 10^3$ . В этих условиях реализуется цепной механизм окисления CS<sub>2</sub> [1,6] с преимущественной генерацией радикалов O, поскольку образование кластеров по ионному каналу неэффективно.

Влияние электрического поля проявляется в монотонном снижении количества конвертированных молекул  $\Delta[CS_2]$ . На рис. 1 точками показана экспериментальная зависимость количества молекул сероуглерода  $\Delta[CS_2]$ , удаленных за сто импульсов пучком электронов наносекундной длительности от напряженности электрического поля  $E$  в столбе разряда. Анализ результатов расчетов показывает, что основной причиной снижения  $\Delta[CS_2]$  является образование в смеси окислов азота NO. При увеличении напряженности электрического поля  $E$

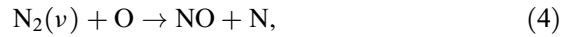


**Рис. 1.** Зависимость количества молекул сероуглерода  $\Delta[CS_2]$ , удаленных за 100 импульсов пучка электронов наносекундной длительности, от напряженности  $E$  приложенного электрического поля. Точки — из экспериментов [4], сплошная линия — расчет.

в экспериментальном диапазоне 1–10 kV/cm увеличивается скорость колебательного возбуждения молекул азота:

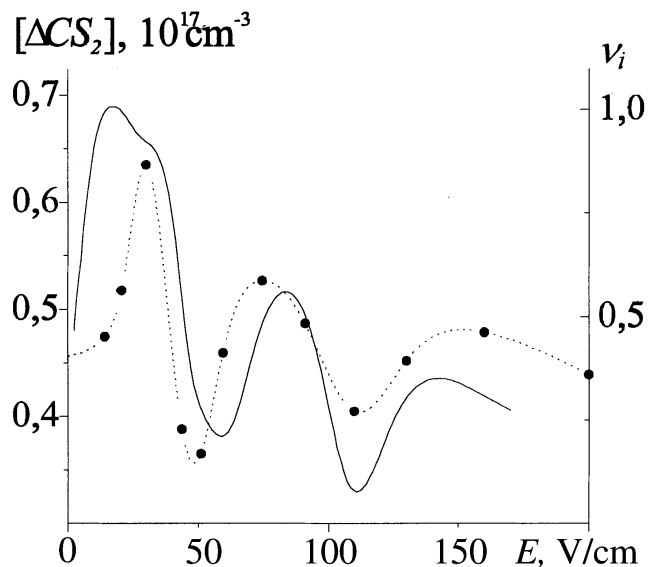


Наработка заметного количества колебательно-возбужденного азота  $N_2(v)$  приводит к потере части свободных радикалов в реакции



что снижает эффективность цепного окисления  $CS_2$ . Кроме того, в этом диапазоне электрическое поле не дает сколько-нибудь заметного вклада в образование атомарного кислорода O. Результаты расчетов показаны на рис. 1 сплошной линией.

Более сложный характер влияния электрического поля на конверсию  $CS_2$  проявляется в разряде с пучком электронов малой плотности.



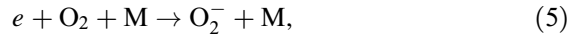
**Рис. 2.** Зависимости количества молекул сероуглерода  $\Delta[\text{CS}_2]$ , удаленных за 30 импульсов пучка электронов микросекундной длительности (точки — из эксперимента [5]), и скорости генерации отрицательных ионов  $\text{O}_2^-$  в реакции (5)  $\nu_i$  (сплошная линия — расчет) от напряженности  $E$  приложенного электрического поля.

На рис. 2 точками показана зависимость количества молекул  $\text{CS}_2$ , удаленных пучком электронов микросекундной длительности, полученная из экспериментальных данных [5]. Моделирование процессов в плазме, созданной электронным пучком малой плотности и микросекундной длительности, показало, что концентрации ионов и свободных радикалов имеют одинаковый порядок величины, но концентрация радикалов недостаточно велика для инициирования цепного процесса окисления.

В то же время потери ионов за счет электрон-ионной рекомбинации резко снижаются, так как плотность электронов плазмы в этом случае на два порядка меньше, чем в режиме облучения пучком электронов высокой плотности и наносекундной длительности. Тем самым, в плазме

создаются благоприятные условия для конверсии  $\text{CS}_2$  через образование кластерных ионов. Наличие кластеров  $\text{A}^\pm(\text{CS}_2)_n$  было показано в масс-спектрометрических исследованиях [7], где ионы  $\text{A}^\pm$  также создавались электронным пучком.

В расчетах было получено, что скорость образования отрицательных ионов практически полностью контролируется процессом трехчастичного прилипания электронов к молекулярному кислороду:



причем зависимость скорости  $v_i$  этого процесса от внешнего поля имеет выраженный немонотонный характер. На рис. 2 сплошной линией показана эта зависимость. Видно, что существует корреляция между экспериментальными точками и расчетными значениями скорости прилипания. Поскольку скорость конверсии  $\text{CS}_2$  в данном случае зависит от концентрации ионов, то естественно предположить наличие связи между конверсией сероуглерода и процессами образования отрицательных ионов кислорода в реакции (5). Однако количественное сравнение с экспериментом по эффективности конверсии нам провести не удалось из-за отсутствия необходимых данных по константам скоростей ионно-молекулярных реакций образования кластеров с участием  $\text{O}_2^-$ .

Таким образом, в работе методом численного моделирования исследовано влияние электрического поля на процесс конверсии сероуглерода в двух режимах взаимодействия электронного пучка с газом: с преимущественной генерацией свободных радикалов и с преимущественной генерацией ионов. Показано, что в плазме, создаваемой пучком электронов высокой плотности, наложение внешнего электрического поля приводит к образованию оксидов азота и снижению интенсивности главного механизма конверсии — цепного окисления  $\text{CS}_2$ . При воздействии на смесь слаботоочного пучка механизм конверсии меняется: за счет снижения интенсивности электрон-ионной рекомбинации увеличивается вклад ионно-молекулярных процессов, происходят формирование кластеров и полимеризация сероуглерода в них. Эффективность удаления молекул  $\text{CS}_2$  из ионизованного воздуха становится очень чувствительной к электрическому полю в области его малых напряженностей, что связано с резкой зависимостью скорости генерации ионов, образующих кластеры, от напряженности поля.

## Список литературы

- [1] Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н. // ХВЭ. 1997. Т. 31. № 6. С. 503–504.
- [2] Colman J.J., Trogler W.C. // J. of Geophys. Research. 1997. V. 102. N 11. P. 19029–19041.
- [3] Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Суслов А.И., Устер А.М. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 1. С. 136–138.
- [4] Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 18. С. 89–93.
- [5] Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 7. С. 11–14.
- [6] Novoselov Yu.N., Ryshov V.V., Suslov A.I. et al. // In Proc.: XXV Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. Nagoya, Japan, 2001. V. 4. P. 105–106.
- [7] Hiraoka K., Fujimaki S., Aruga K., Yamabe S. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 7. P. 1802–1807.