

04.1

Синтез оксидов азота NO_x в разряде атмосферного давления, поддерживаемого в потоке газовой смеси аргон–воздух непрерывным электромагнитным излучением с частотой 263 GHz

© С.В. Синцов, А.В. Водопьянов, Е.И. Преображенский, Д.А. Мансфельд, А.П. Веселов, А.А. Горюнов, А.П. Фокин, А.А. Ананичев, М.Ю. Глявин

Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: sins@ipfran.ru

Поступило в Редакцию 11 марта 2024 г.

В окончательной редакции 15 марта 2024 г.

Принято к публикации 18 марта 2024 г.

Представлены результаты экспериментального исследования плазменного факела, поддерживаемого при атмосферном давлении в потоке газовой смеси аргон–воздух непрерывным излучением гиротрона с частотой 263 GHz. Разряд, поддерживаемый внутри специализированной электродинамической структуры, имеющей форму усеченного конуса, в некоторых режимах поглощал до 80% введенной мощности миллиметрового излучения. Показано, что в реализованном плазмохимическом процессе степень конверсии кислорода в оксиды азота (NO_x) может достигать $58 \pm 4\%$.

Ключевые слова: субтерагерцевое излучение, гиротрон, плазмохимия, фиксация азота.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.12.58064.19917

Газовый разряд, поддерживаемый электромагнитным излучением субтерагерцевого и терагерцевого диапазонов, является наименее изученным объектом прикладной физики плазмы. Последние достижения в области разработки электровакуумных СВЧ-генераторов — гиротронов — открывают возможности для поиска новых приложений ранее недоступного диапазона частот электромагнитного излучения [1–3].

Использование электромагнитного излучения с частотой 0.3–3 THz позволяет создать пространственно неоднородную слабостолкновительную плазму ($v_{em} \ll \omega$, где v_{em} — частота электрон-нейтральных столкновений, ω — циклотронная частота) при давлении, близком к атмосферному. Средняя концентрация электронов в таких разрядах превышает критическое значение для частоты электромагнитного поля и составляет $10^{15}–10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [4]. Их характерной особенностью является формирование плазменных филаментов с повышенными значениями концентрации электронов, что может быть обусловлено нелинейными эффектами волновой электродинамики [5,6]. Резонансное поглощение СВЧ-мощности на периферии плазменных нитей, где концентрация электронов близка к критической, делает их эффективными источниками ионизирующего ультрафиолетового излучения, под воздействием которого вокруг них формируется область несамостоятельного разряда — плазменный ореол, который может поглощать значительную долю мощности вводимого микроволнового излучения. В ореоле, составляющем большую часть газового разряда, реализуется существенно неравновесное распределение температурных характеристик, поэтому он является благоприятной средой для протекания плазмохимических реакций [7]. В связи с этим атмосферные разряды, поддерживаемые в потоке газа

непрерывным электромагнитным излучением миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн, являются перспективными источниками неравновесной плазмы, которые могут быть использованы для решения задач неравновесной плазмохимии.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования синтеза оксидов азота NO_x в разряде, поддерживаемом при атмосферном давлении в потоке газовой смеси аргон–воздух непрерывным электромагнитным излучением с частотой 263 GHz. В будущем реализация процесса Биркеланда–Эйда в неравновесных разрядах атмосферного давления может стать альтернативным „зеленым“ способом производства азотной кислоты — основного прекурсора синтетических удобрений [8–10].

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Структурно она состоит из верхней и нижней газоразрядных камер, герметично присоединенных друг к другу. В качестве источника электромагнитного излучения был использован гиротрон с рабочей частотой 263 GHz и мощностью до 1200 W в непрерывном режиме [3]. Субтерагерцевое излучение с линейной поляризацией и гауссовым распределением интенсивности в поперечном сечении пучка вводилось в верхнюю газоразрядную камеру через полиэтиленовое окно. В ней располагались система напуска плазмообразующих газов, параболическое зеркало с системой юстировки, водяной проточный калориметр, наблюдательное окно для фотосъемки разряда. С помощью параболического зеркала субмиллиметровый пучок фокусировался в пятно диаметром 1.2 mm, положение которого, как указано на рис. 1, соответствует уровню узкого торца конической электродинамической структуры, расположенной в месте стыковки верхней и нижней камер.

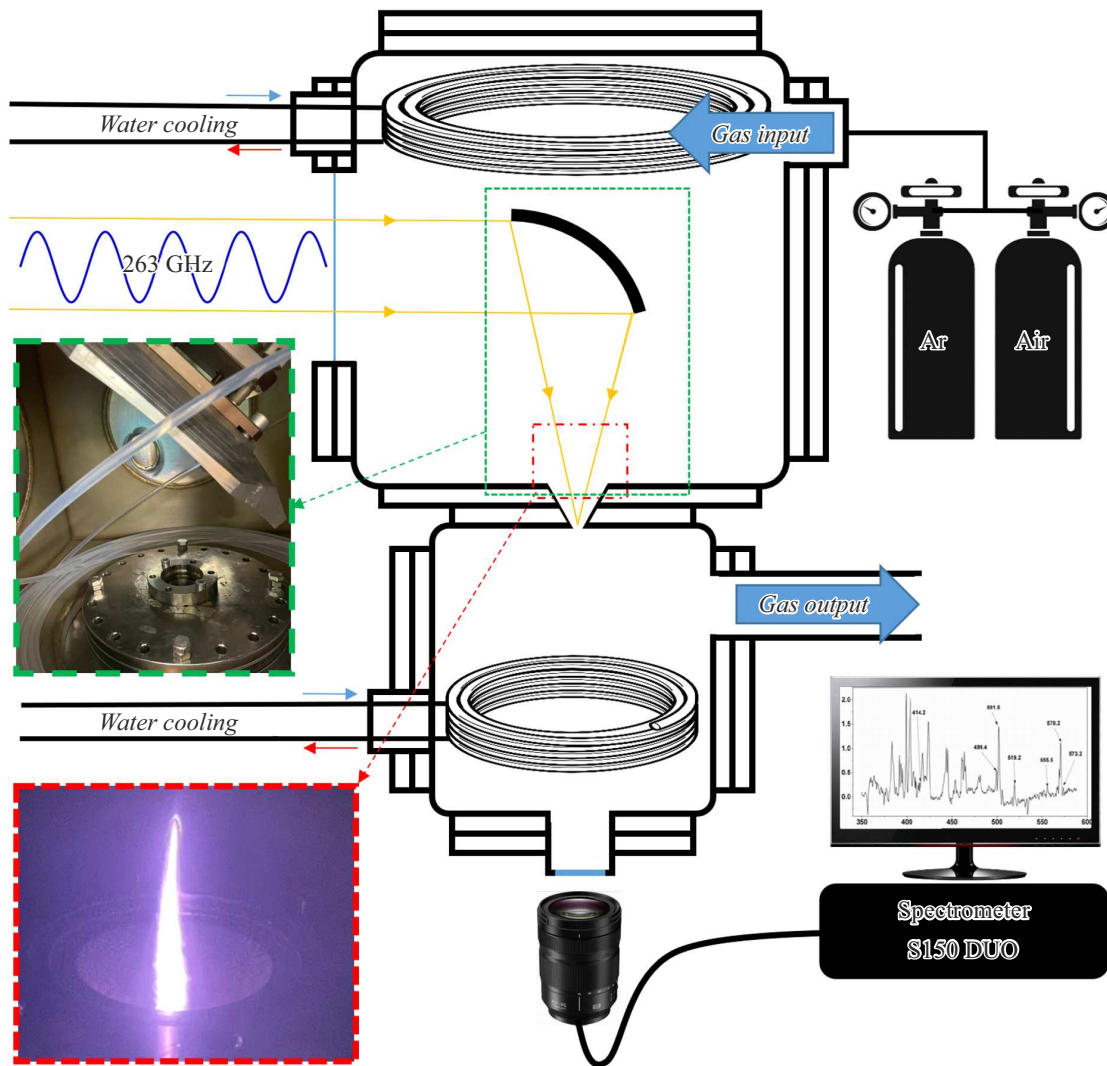


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Плазмообразующий газ и электромагнитное излучение, вводимые в верхнюю камеру, могли попасть в нижнюю камеру только через коническую электродинамическую структуру. Угол при вершине усеченной конической структуры равен угловой сходимости пучка, которая составляет 60° , диаметры оснований составляли 5 и 32 мм. Плотность мощности в области перетяжки пучка достигала 20 kW/cm^2 , действующее значение напряженности электрического поля — 2.7 kV/cm . В нижней камере расположены второй водяной проточный калориметр, система вывода и отбора отработавших плазмообразующих газов, наблюдательное окно для регистрации эмиссионных спектров. С учетом показаний каждого из двух проточных водяных калориметров было установлено, что в отсутствие газового разряда через коническую электродинамическую структуру в нижнюю камеру проходило 90% введенной мощности субмиллиметрового излучения. В эксперименте данная калориметрическая система была использована для оценки величины СВЧ-мощности, поглощенной плазмой.

В качестве рабочих газов использовались аргон ВЧ (содержание кислорода менее 0.0007%) и воздух (поворотная смесь с содержанием кислорода 20.9%). Потoki газов контролировались с помощью регуляторов расхода Bronkhorst с точностью 0.5%. Для создания газового разряда герметичная верхняя камера наполнялась плазмообразующей газовой смесью аргон–воздух при атмосферном давлении. Разряд в потоке газа, истекающего в нижнюю камеру через коническую электродинамическую структуру, инициировался внутри нее и вытягивался навстречу сходящемуся СВЧ-пучку в виде плазменного факела (рис. 2). Его размер и форма зависели от СВЧ-мощности и соотношения компонентов плазмообразующей смеси. В потоке чистого аргона плазменный факел длиной 22 мм возникал при минимальной мощности субтерагерцевого излучения 190 W. При увеличении мощности до 1200 W его длина достигала 70 мм. Аргонный факел состоял из множества нестационарных нитевидных каналов, вытянутых вдоль направления распространения пучка (рис. 2, а). Добав-

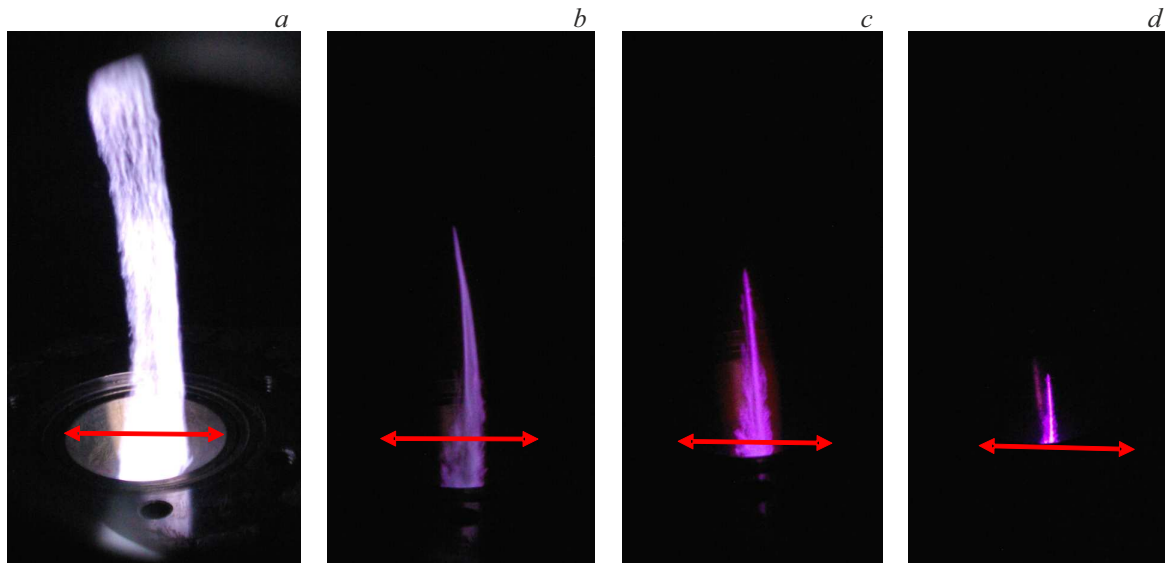


Рис. 2. Фотографии плазменных факелов, поддерживаемых в потоке газовой смеси аргон–воздух при атмосферном давлении непрерывным излучением с частотой 263 GHz. *a* — поток аргона 30 l/min, $P = 820$ W; *b* — поток аргона 21 l/min, поток воздуха 0.5 l/min, $P = 760$ W; *c* — поток аргона 21 l/min, поток воздуха 1 l/min, $P = 820$ W; *d* — поток аргона 8.4 l/min, поток воздуха 0.5 l/min, $P = 680$ W. Длина стрелки 32 mm.

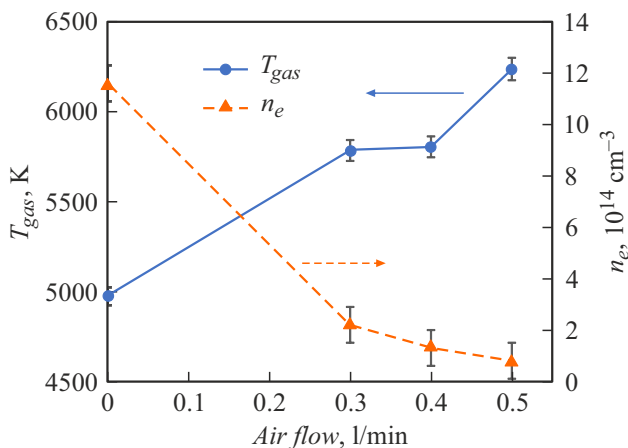


Рис. 3. Результаты измерения температуры газа и концентрации электронов в разряде, поддерживаемом при атмосферном давлении непрерывным СВЧ-излучением с частотой 263 GHz, при различных потоках воздуха в плазмообразующей смеси аргон–воздух. Для всех измерений поток аргона 21 l/min, мощность СВЧ-излучения 1200 W.

ление в плазмообразующую смесь молекулярного газа приводило к трансформации плазменного факела в нить, вытянутую навстречу СВЧ-пучку, окруженную нестационарным плазменным ореолом. Длина плазменной нити и объем ореола увеличивались как с ростом введенной СВЧ-мощности, так и с уменьшением содержания воздуха в плазмообразующей смеси (рис. 2, *b–d*). Разряд удавалось поддерживать при максимальном соотношении воздух–аргон, равном 0.18. При дальнейшем увеличении содержания воздуха в плазмообразующей смеси разряд

гас. На основании калориметрических измерений было показано, что в потоке чистого аргона разряд поглощает 30–35% введенной мощности субтерагерцевого излучения. Добавление в плазмообразующую смесь 0.5% воздуха приводит к резкому увеличению поглощенной плазмой мощности до 60–65%. При дальнейшем увеличении содержания воздуха коэффициент поглощения СВЧ-излучения плазмой достигает порядка 80%.

Через наблюдательное окно, расположенное на дне нижней камеры (рис. 1), была проведена регистрация оптических эмиссионных спектров разряда с помощью двухканального спектрометра S150 Duo от компании SOL Instruments. Первый канал был использован для регистрации спектров в диапазоне 200–1100 nm, на основании которых была проведена оценка температуры газа по планковскому континууму. Второй канал с установленной дифракционной эшелетт-решеткой был использован для регистрации формы линии водорода H_{α} с разрешением 20 pm. По ее уширению за счет линейного эффекта Штарка была проведена оценка концентрации электронов в плазме. Для этих измерений в плазмообразующую смесь был добавлен водород в незначительном количестве (не более 0.01 l/min). С помощью объектива изображение разряда в узком торце конической электродинамической структуры было перенесено на волоконный вход спектрометра, поэтому зарегистрированные спектры соответствуют интегральному эмиссионному излучению плазмы, находящейся внутри конической электродинамической структуры. На рис. 3 представлены результаты измерений температуры газа и концентрации электронов при фиксированной мощности субтерагерцевого излучения 1200 W и различном соотношении компонентов плазмообразующей

Результаты синтеза оксидов азота в разряде, поддерживаемом при атмосферном давлении непрерывным СВЧ-излучением с частотой 263 GHz, при различных параметрах поддержания разряда

Введенная мощность, W	Поглощенная мощность, W	Поток аргона, l/min	Поток воздуха, l/min	Исходное содержание кислорода, %	Содержание оксидов азота, %	Конверсия кислорода, %	Удельные энергозатраты, MJ/mol
680	460 ± 20	8.4	0.5	1.1	0.20 ± 0.05	18 ± 5	35 ± 8
760	560 ± 20	21.0	0.5	0.5	0.20 ± 0.05	43 ± 8	17 ± 4
820	610 ± 20	21.0	1.0	0.9	0.40 ± 0.05	46 ± 5	9 ± 2
940	710 ± 20	11.2	0.5	0.8	0.50 ± 0.05	58 ± 6	16 ± 2

смеси воздух–аргон, изменяющемся от 0 до 0.024. С увеличением содержания воздуха концентрация электронов в плазме внутри конической электродинамической системы уменьшается от $12 \cdot 10^{14}$ до $0.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, а температура газа увеличивается от 4950 до 6250 К. Добавление молекулярного газа в аргон приводит к резкому снижению концентрации электронов с переходом через критическое значение для частоты греющего поля, которое составляет $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Данный эффект, впервые наблюдавшийся в предыдущей конфигурации субтерагерцевой газоразрядной системы, где в качестве плазмообразующей смеси были использованы аргон и углекислый газ, по проведенным оценкам может быть связан с увеличением роли канала потерь плазменных электронов, обусловленного их прилипанием к атомам кислорода [11]. При практически неизменном общем энергокладе в разряд увеличение температуры газа с ростом содержания воздуха в плазмообразующей смеси скомпенсировано одновременным уменьшением плазменного объема (рис. 2, *b–d*).

В системе вывода плазмообразующих газов, расположенной в нижней камере, осуществлялся отбор газовых проб для их дальнейшего компонентного анализа с помощью хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N. В таблице представлены результаты измерения содержания NO_x в отработанной плазмообразующей смеси и оценки степени конверсии O_2 в NO_x , а также энергетические затраты на синтез в разных режимах поддержания разряда. В работах, посвященных экспериментальному исследованию плазменного синтеза оксидов азота при атмосферном давлении, характерное содержание NO_x достигает 5.5% [10]. Представленные в настоящей работе данные по содержанию оксидов азота и энергозатратам на синтез далеки от рекордных мировых значений, однако в рамках поставленного эксперимента их величина оказывается ограниченной концентрацией кислорода в плазмообразующей смеси аргон–воздух. Степень конверсии O_2 в NO_x в некоторых режимах достигает 46–58%, т. е. около половины введенного в плазмообразующую смесь кислорода принимает участие в формировании оксидов азота, что свидетельствует о существенно неравновесном характере плазменного синтеза в исследованном типе субтерагерцевого разряда.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-72-00073).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.Yu. Glyavin, G.G. Denisov, V.E. Zapevalov, A.N. Kuftin, A.G. Luchinin, V.N. Manuilov, M.V. Morozkin, A.S. Sedov, A.V. Chirkov, J. Commun. Technol. Electron., **59** (8), 792 (2014). DOI: 10.1134/S1064226914080075
- [2] Y.K. Kalynov, I.V. Bandurkin, I.V. Osharin, A.V. Savilov, IEEE Electron Dev. Lett., **44** (10), 1740 (2023). DOI: 10.1109/LED.2023.3307161
- [3] M.Yu. Glyavin, M.V. Morozkin, A.I. Tsvetkov, L.V. Lubyako, G.Yu. Golubiatnikov, A.N. Kuftin, V.E. Zapevalov, V.V. Kholoptsev, A.G. Ereemeev, A.S. Sedov, V.I. Malygin, A.V. Chirkov, A.P. Fokin, E.V. Sokolov, G.G. Denisov, Radiophys. Quantum Electron., **58** (9), 639 (2016). DOI: 10.1007/s11141-016-9636-3
- [4] A.V. Sidorov, J. Phys. D: Appl. Phys., **55** (29), 293001 (2022). DOI: 10.1088/1361-6463/ac5556
- [5] V.B. Gildenburg, S.V. Golubev, E.D. Gospodchikov, S.V. Sintsov, A.V. Vodopyanov, Phys. Plasmas., **31** (2), 023507 (2024). DOI: 10.1063/5.0173489
- [6] M. Fukunari, S. Tanaka, R. Shinbayashi, Y. Yamaguchi, Y. Tatsumatsu, T. Saito, Sci. Rep., **9** (1), 17972 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-54333-5
- [7] Н.А. Богатов, С.В. Голубев, В.Г. Зорин, Физика плазмы, **12** (11), 1369 (1986).
- [8] B.S. Patil, Q. Wang, V. Hessel, J. Lang, Catal. Today, **256** (Pt 1), 49 (2015). DOI: 10.1016/j.cattod.2015.05.005
- [9] N. Cherkasov, A.O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, Chem. Eng. Process.: Process Intensif., **90**, 24 (2015). DOI: 10.1016/j.cep.2015.02.004
- [10] S. Kelly, A. Bogaerts, Joule, **5** (11), 3006 (2021). DOI: 10.1016/j.joule.2021.09.009
- [11] С.В. Синцов, Д.А. Мансфельд, А.П. Веселов, А.П. Фокин, А.А. Ананичев, М.Ю. Глявин, А.В. Водопьянов, Письма в ЖТФ, **49** (2), 3 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.02.54276.19398 [S.V. Sintsov, D.A. Mansfeld, A.P. Veselov, A.P. Fokin, A.A. Ananichev, M.Yu. Glyavin, A.V. Vodopyanov, Tech. Phys. Lett., **49** (1), 44 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.01.55347.19398].