

02;04;12

О РОЛИ АТОМОВ КИСЛОРОДА $O(^3P)$ В РАЗРУШЕНИИ ФРЕОНА В НАНОСЕКУНДНОМ КОРОННОМ РАЗРЯДЕ

© Р.А.Азмеджанов, А.Л.Вихарев,
А.М.Горбачев, О.А.Иванов, А.Л.Кольско

1. Одной из основных причин разрушения озонового слоя является высокое содержание фреонов (СFC) в атмосфере Земли. В этих условиях важным становится поиск эффективных методов очистки от загрязнений как газовых выбросов производств, использующих хлорфторуглеродные соединения (например, в микроэлектронике), так и непосредственно атмосферы. Наиболее привлекательным представляется при этом метод очистки, основанный на использовании наносекундных газовых разрядов [1-4]. Высокие значения приведенного электрического поля E/N в этих разрядах позволяют эффективно нарабатывать радикалы и заряженные частицы, активно участвующие в процессах разрушения молекул фреонов. Принципиальным моментом для рассматриваемого плазмохимического метода является определение конкретных каналов разрушения фреонов, большинство из которых в настоящее время изучены недостаточно.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования процессов разрушения фреона в импульсно-периодическом наносекундном коронном разряде. На основе анализа динамики озона в разряде проведена оценка константы разрушения фреона-113 при соударении с атомами кислорода в состоянии $O(^3P)$.

2. Экспериментальные исследования проводились на установке, схема которой приведена в работе [5]. Разрядный объем представлял собой отрезок металлического цилиндра диаметром 5 см и длиной 40 см, используемого в качестве внешнего электрода, в который помещалась кварцевая трубка. На второй электрод, диаметром 0.7 мм, расположенный коаксиально вдоль оси трубки, подавались импульсы отрицательной полярности амплитудой 30-40 кВ, длительностью $\tau = 50$ нс, с частотой повторения $F = 1-100$ Гц. Кварцевая трубка использовалась в качестве диэлектрического барьера между электродами, что предотвращало искровой пробой промежутка. Эксперимент проводился в воздухе при давлениях $p = 60-760$ Тор и различным процентном содержании $C_2Cl_3F_3$ (фреон-113) без прокачки газа.

$N_f, 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

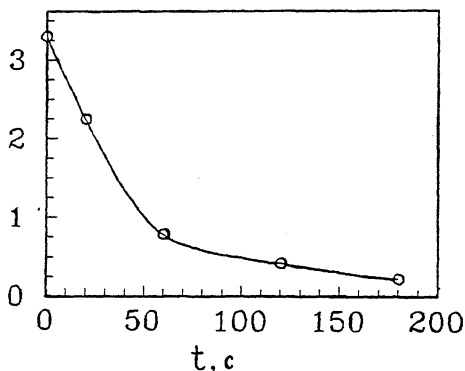


Рис. 1. Зависимость концентрации фреона в смеси CFC-113 с воздухом от времени обработки: $p = 100 \text{ Тор}$, частота повторения импульсов $F = 25 \text{ Гц}$.

Концентрация фреона в эксперименте измерялась с помощью спектрографа ИКС-29 по поглощению диагностического ИК излучения в диапазоне $\lambda = 7.5\text{--}20 \text{ мкм}$. Динамика изменения концентрации озона в разрядной плазме исследовалась по поглощению излучения водородной лампы ДВС-25 в полосе Хартли $\lambda \sim 250 \text{ нм}$. Чувствительность составляла величину $N_f \sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для фреона и $[\text{O}_3] \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для озона.

3. На рис. 1 приведена зависимость концентрации CFC-113 от времени обработки коронным разрядом смеси фреона с воздухом. Из рисунка следует, что эффективность разрушения фреона падает с уменьшением его концентрации. Для анализа полученных результатов рассмотрим возможные каналы разрушения CFC в разряде. Таких каналов несколько: диссоциация молекул CFC электронным ударом, диссоциация CFC при соударении с возбужденными в разряде молекулами и атомами, термическое разложение, диссоциативное прилипание электронов и диссоциативная перезарядка отрицательных ионов. Известно, что нагрев газа в наносекундном разряде незначителен, поэтому вкладом термического разложения в разрушение фреона можно пренебречь. Отметим, что первые три канала не обладают селективностью по отношению к разрушению CFC и становятся малоэффективными при низких содержаниях фреонов. Процесс диссоциативного прилипания, напротив, обладает высокой избирательностью и особенно эффективен на стадии распада плазмы при низкой температуре электронов $T_e \sim 300 \text{ К}$ [1]. Эффективность этого канала ограничивается

процессами гибели электронов, не связанными с прилипанием к CFC (в воздухе это прилипание к молекулам O_2 и рекомбинация). Однако если содержание CFC в воздухе достаточно велико, так что

$$N_f > \nu_a/k_a \sim 10^9 p^2, \quad (1)$$

где $\nu_a = 200 p^2 c^{-1}$ [6] — частота трехтельного прилипания электронов к молекулам кислорода; $k_a \approx (1 - 2) \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ [7] — константа диссоциативного прилипания электронов к CFC при $T_e = 300 \text{ К}$, то можно полагать, что на стадии распада плазмы основная часть “холодных” электронов прилипает к молекулам фреона, а число разрушенных молекул будет порядка концентрации электронов N_e .

Количество молекул CFC, разрушенных электронным ударом за счет диссоциации или диссоциативного прилипания за время импульса, определяется выражением

$$\Delta N_f = k_{d,a} \cdot N_e \cdot N_f \cdot \tau, \quad (2)$$

где $k_{d,a}$ — константа диссоциации CFC электронным ударом или константа диссоциативного прилипания электронов в разряде (при температуре электронов $T_e \sim 1-2 \text{ эВ}$, $k_a \approx 10^{-8} - 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ [7]). Из (1), (2) можно определить диапазон концентраций фреона, при которых процессы диссоциативного прилипания в распадающейся плазме играют основную роль в разрушении фреона:

$$\nu_a/k_a \leq N_f \leq 1(\tau \cdot k_{d,a}). \quad (3)$$

Для давления воздуха $p = 100 \text{ Тор}$ и длительности импульса $\tau = 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ это соответствует условию $10^{13} \text{ см}^{-3} \leq N_f \leq 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. При $N_f > 1/(\tau \cdot k_{d,a})$ основная часть CFC будет разрушаться в течение импульса. Из условия (3) следует, что роль процесса диссоциативного прилипания в разрушении CFC на стадии распада плазмы возрастает при укорочении длительности импульса.

Рассмотрим роль возбужденных частиц и радикалов в процессе разрушения CFC. Как отмечалось в работах [3,8-10], фреоны могут достаточно эффективно разрушаться при взаимодействии с метастабильными атомами и молекулами. Число возбужденных частиц N^* , образованных в разряде, можно оценить из выражения

$$N^* = k^* \cdot N_e \cdot N_0 \cdot \tau, \quad (4)$$

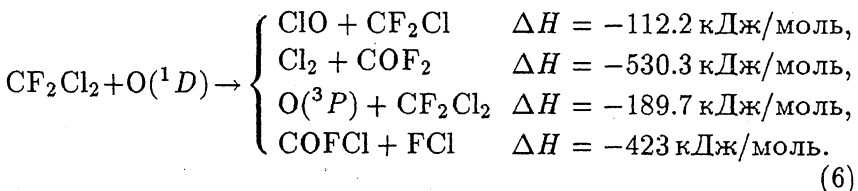
где k^* — константа возбуждения активных частиц; N_0 — плотность нейтральных молекул. Эффективность рассматриваемого канала ограничивается процессами тушения

возбужденных частиц молекулами нейтрального газа. Полагая, что характерное время жизни активных частиц равно $\tau^* = 1/(k_n \cdot N_0)$, где k_n — константа тушения N^* нейтральными молекулами, оценим (для $\tau^* > \tau$) число молекул СФС, разрушенных за время τ^* :

$$\Delta N_f = k_r \cdot N^* \cdot N_f \cdot \tau^* = k_r \cdot k^* / k_n \cdot N_e \cdot N_f \cdot \tau = k_{эфф} \cdot N_e \cdot N_f \cdot \tau, \quad (5)$$

где k_r — константа разрушения молекул фреона при соударении с активными частицами. Из сравнения (2) и (5) видно, что реакции разрушения СФС с участием возбужденных частиц преобладают над процессами диссоциации фреонов электронами при $k_{эфф} = k_r \cdot k^* / k_n > k_{d,a}$ и в ряде экспериментов этот канал может быть определяющим.

В эксперименте при давлении воздуха $p = 100$ Тор и $N_f = 3.5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ более 80% фреона разрушалось после обработки смеси серией из 3000 импульсов. Оценки показывают, что только 1% СФС может быть разрушен электронами на стадии распада плазмы и порядка 3% в течение импульса в процессе (2). Отсюда можно заключить, что основным каналом разрушения СФС при его высоком содержании является реакция с участием возбужденных частиц. Рассмотрим реакции с участием возбужденного атома кислорода $O(^1D)$, константы которых хорошо изучены [10]:



Предполагая, по аналогии с реакциями (6), что атомы $O(^1D)$ разрушают СФС-113, так же как и СФС-12, и используя константы процессов из работ [13-15] $k^* = 5 \cdot 10^{-10}$ см³/с, $k_n = 10^{-11}$ см³/с, $k_r = 1.5 \cdot 10^{-10}$ см³/с, получим $k_{эфф} = 3 \times 10^{-8}$ см³/с. Тогда, в соответствии с (5), число разрушенных за импульс молекул фреона будет равно $\Delta N_f \sim 15N_e$, что уже сопоставимо с данными эксперимента.

Для того, чтобы проверить гипотезу об участии атомов кислорода в процессе разрушения фреона, были проведены измерения динамики образования озона в смесях воздуха и СФС-113. Измерения проводились в короткой серии из пяти импульсов, когда в разряде не успевает накопиться значительная концентрация окислов азота, и поэтому можно полагать, что все образованные атомы О в отсутствие фреона конвертируют в озон [11]. В смеси воздуха с фреоном основ-

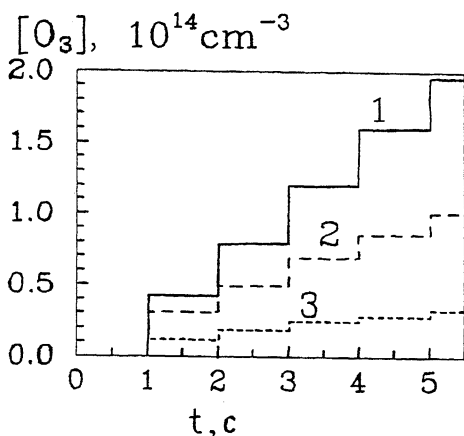
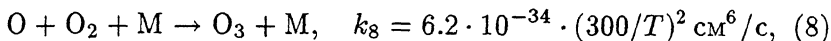
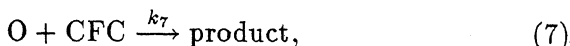


Рис. 2. Временная зависимость концентрации озона в серии из 5 импульсов при различном содержании CFC-113 ($p = 100$ Тор, $F = 1$ Гц). Содержание фреона: 1 — $N_f = 0$, 2 — $N_f = 1.1 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$, 3 — $N_f = 7 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$.

ными каналами гибели атомов кислорода являются реакции



где T — температура газа, $\text{M} = [\text{O}_2], [\text{N}_2]$.

Динамика образования озона при давлении воздуха $p = 100$ Тор и различном содержании CFC приведена на рис. 2. После выключения серии импульсов концентрация озона практически не изменялась и, следовательно, его реакции с фреоном не играли существенной роли. Линейная зависимость O_3 от числа импульсов свидетельствует о том, что на начальной стадии на образование озона идет одна и та же доля атомов O , образованных в одном импульсе, причем эта доля уменьшается при увеличении содержания CFC.

Значительная часть атомов кислорода при диссоциации электронным ударом образуется в разряде в состоянии $\text{O}(^3P)$ [6]. Кроме того, учитывая высокую скорость тушения атомов $\text{O}(^1D), \text{O}(^1S)$ молекулами азота и кислорода ($k \sim 10^{-10} - 10^{-11}$ см $^{-3}/\text{с}$ [10]), можно предположить, реакция (7) протекает в основном с участием атомов $\text{O}(^3P)$. Действительно, оценки, проведенные для CFC-12, показывают, что второй и четвертый каналы реакции (6) при участии $\text{O}(^3P)$ являются экзотермичными и, по-видимому, могут иметь место и в условиях нашего эксперимента. Так как

данные об этом процессе в литературе отсутствуют, оценим константу k_7 -реакции (7) для СФС-113 на основании результатов измерения динамики O_3 в короткой серии импульсов.

Процесс образования озона после одиночного импульса описывается уравнениями

$$\frac{dO_3}{dt} = k_8 \cdot O \cdot O_2 \cdot N_o, \quad (9)$$

$$\frac{dO}{dt} = -k_8 \cdot O \cdot O_2 \cdot N_o - k_7 \cdot O \cdot N_f.$$

При предположении, что за время воздействия одного импульса концентрация СФС значительно не изменяется ($N_f = \text{const}$), решение системы (9) имеет вид

$$O(t) = O_o \cdot \exp -(k_8 \cdot O_2 \cdot N_o + k_7 \cdot N_f)t,$$

$$O_3(t) = \frac{O_o \cdot k_8 \cdot O_2 \cdot N_o}{k_8 \cdot O_2 \cdot N_o + k_7 \cdot N_f} \times \\ \times [1 - \exp -(k_8 \cdot O_2 \cdot N_o + k_7 \cdot N_f) \cdot t], \quad (10)$$

где O_o — концентрация атомов кислорода, образованная в одном импульсе. Из (10) следует, что концентрация O_3 уменьшается при увеличении N_f , а при $N_f = 0$ все атомы кислорода конвертируются в озон.

Будем полагать, что наличие малой примеси СФС-113 не влияет на эффективность диссоциации кислорода в разряде и, следовательно, в каждом импульсе образуется количество O_o , равное количеству образованного в отсутствие СФС-113 озона. Тогда, измерив концентрацию озона O_3^f , образованного в смеси с известной начальной концентрацией фреона N_f , из (10) можно определить константу k_7 . В условиях эксперимента $k_7 = (0.5-1) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$, что примерно на два порядка ниже, чем константа процесса (6). Количество разрушенного в реакции (7) фреона будет при этом равно.

$$\Delta N_f = O_o - O_3^f = O_o \cdot \left[1 + \frac{k_8 \cdot O_2 \cdot N_o}{k_7 \cdot N_f} \right]^{-1}. \quad (11)$$

Из (11) следует, что при увеличении концентрации фреона эффективность разрушения СФС с участием атомов $O(^3P)$ возрастает и при $N_f > k_8 \cdot O_2 \cdot N_o / k_7 \sim 2 \cdot 10^{11} \cdot p^2$ все атомы кислорода участвуют в процессе (7), а озона не образуется. Отметим, что эффективность процесса (7), как

и процесса (2), падает при уменьшении концентрации фреона и длительности импульса и при $N_f \leq 1(\tau \cdot k_{эфф})$ основным каналом разрушения СФС становится диссоциативное прилипание электронов на стадии распада плазмы.

4. Таким образом, в данной работе проведен анализ эффективности различных каналов разрушения фреона в наносекундном коронном разряде. Показано, что в условиях эксперимента при высокой плотности молекул фреона в воздухе $N_f \geq 2 \cdot 10^{15}$ основным каналом разрушения фреона являются соударения с возбужденными частицами и атомами кислорода. На основании данных эксперимента определена константа разрушения СФС-113 при соударении с атомами $O(^3P)$, равная $k = (0.5-1) \cdot 10^{-12}$ см³/с. При низком содержании фреона преобладает разрушение СФС в процессе диссоциативного прилипания на стадии распада плазмы, а эффективность определяется величиной концентрации электронов, созданной к концу импульса. При еще более низких концентрациях фреона ($N_f < \nu_a/k_a$) необходимо учитывать процессы гибели электронов, не связанные с прилипанием к СФС [4].

Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о перспективности применения наносекундного коронного разряда для очистки промышленных выбросов от фреонов. Полученные результаты могут также оказаться полезными для понимания химических процессов в верхней атмосфере и построения моделей очистки атмосферы с помощью наносекундного СВЧ разряда.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-02-846) и Международного научного фонда, Российского фонда фундаментальных исследований и правительства России по гранту R8X300.

Список литературы

- [1] Аскаръян Г.А., Батанов Г.М., Быков Д.Ф. и др. // Тр. ИОФАН. Физика и химия газовых разрядов в пучках СВЧ волн. М.: Наука, 1994. Т. 47. С. 23-36.
- [2] Yamamoto T., Ramanathan K., Lawless P.A. et al. // IEEE Trans. Industr. Appl. 1992. V. 28. P. 528-534.
- [3] Бровкин В.Г., Колесниченко Ю.Ф., Хмара Д.В. // Прикладная физика. 1994. В. 4. С. 5-10.
- [4] Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Иванов О.А. и др. // Прикладная физика. 1994. В. 4. С. 38-43.
- [5] Vikharev A., Gorbachev A., Ivanov O. et al. // Phys. Lett. A. 1993. V. 179. P. 123-126.
- [6] Eliasson B., Kogelschatz U. // Basic data for modelling of electrical discharge in gases: oxygen. Asea Brown Boverly Research Report KLP 86-11C. 1986.

- [7] *Shimamori H., Tatsumi Y., Ogawa Y. et al.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 6335-6347.
- [8] *Косый И.А., Матвеев А.А., Силаков В.П.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. В. 9. С. 168-177.
- [9] *Tsuji M., Furusawa M., Mizuguchi T. et al.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 245-256.
- [10] *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. P. 881.
- [11] *Ахмеджанов Р.А., Визарев А.Л., Горабчев А.М. и др.* // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 7. С. 38-41.

Институт прикладной
физики РАН
Н. Новгород

Поступило в Редакцию
21 февраля 1995 г.