

04;10;12

## РАЗЛОЖЕНИЕ $CS_2$ В ИОНИЗОВАННОМ ВОЗДУХЕ В СЛАБЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

© Г.В.Денисов, Ю.Н.Новоселов

Удаление примесей сероуглерода из промышленных газовых выбросов ряда производств с помощью плазменных технологий является одним из направлений исследований по поиску путей снижения уровня загрязнения атмосферного воздуха. Одним из способов осуществления такой технологии является применение импульсных электронных пучков микросекундной длительности, апробированное, например, для случая окислов серы [1]. В настоящем сообщении приведены результаты экспериментов по разложению молекулы  $CS_2$ , присутствующей в воздухе в малых количествах, под действием микросекундного слаботочного пучка электронов и внешнего электрического поля с напряженностью, не превышающей сотни В/см.

Эксперименты выполнялись на установке, аналогичной [1]. В ее состав входят импульсный ускоритель электронов с плазменным катодом, генерирующий радиально расходящийся пучок [2], и газовая камера с системой подготовки газовых смесей. Ускоритель генерировал пучок с параметрами: энергия электронов 320–250 кэВ, максимальный ток пучка за фольгой выводного окна 10 А, длительность импульса на полувысоте 50 мкс, сечение при выводе за фольгу  $\sim 1.5 \text{ м}^2$ . Толщина облучаемого слоя  $d$  составляла 10 см при облучаемом объеме газовой смеси 170 л. Электрическое поле прикладывалось между заземленной фольгой выводного окна и стенкой камеры, соединенной с накопительным конденсатором емкостью 9 мкФ. Зарядное напряжение  $U_0$  изменялось от 0.1 до 2 кВ. Опыты проводились в смеси атмосферного давления при содержании кислорода 10%, сероуглерода 1.0–0.3%, основным компонентом смеси являлся азот.

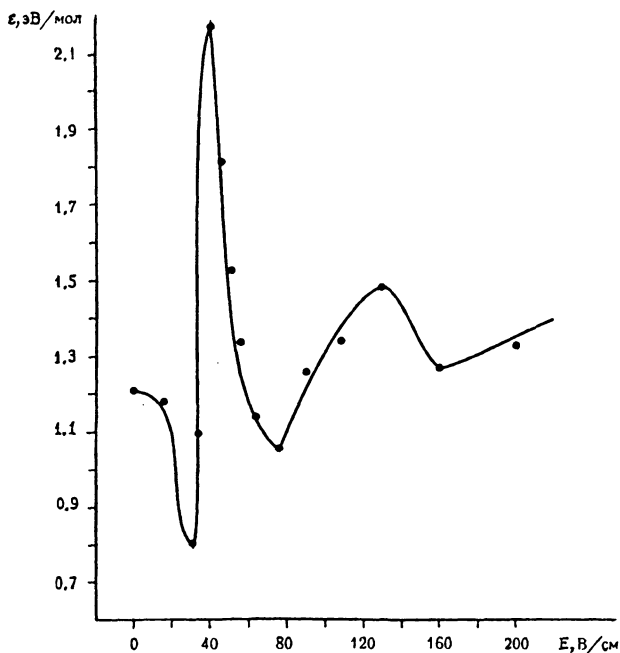
Облучение смеси осуществлялось сериями по 10 импульсов, после чего производился контроль состава смеси. Для идентификации компонентов и определения их состава применялся газовый хроматограф ЛХМ-8МД с трехметровой колонкой, заполненной сорбентом марки "Силохром С-120".

Обнаружено линейное снижение концентрации  $CS_2$  с ростом числа импульсов облучения вне зависимости от начального содержания сероуглерода в смеси. По результа-

там измерений, аналогично [1], определялась величина затрат энергии  $\epsilon$  на удаление одной молекулы  $\text{CS}_2$ :  $\epsilon = (W_n + W_p)n/e[\Delta\text{CS}_2]$ , где  $W_n$  и  $W_p$  — энергия, вложенная в газ от пучка и разряда соответственно;  $n$  — количество импульсов облучения;  $e$  — заряд электрона;  $[\Delta\text{CS}_2]$  — количество разрушенных молекул примеси. Ошибка измерений  $\epsilon$ , так же как и в [1], не превышала величины 0.3. В указанном интервале концентраций  $\text{CS}_2$  в серии из 10 импульсов количество удаленных молекул изменялось от 1.1 до  $5.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^3$  в зависимости от приложенного напряжения и содержания кислорода, при этом значение  $\epsilon$  составляло  $\sim 0.8-2.2 \text{ эВ/мол}$ . Следует отметить, что зарегистрированные в опытах значения затрат энергии существенно ниже энергии диссоциации  $\text{CS}_2-7.6 \text{ эВ}$  [3].

В [4] для объяснения низких значений  $\epsilon$  был предложен цепной механизм окисления молекулы  $\text{CS}_2$  в воздухе атмосферного давления, как это происходит в химическом СО-лазере при сгорании сероуглерода в чистом кислороде [5,6] при низких давлениях рабочей смеси. В описываемых экспериментах в отличие от [4], где использовался сильно-точный наносекундный пучок и в качестве конечных продуктов зафиксированы в основном окислы серы  $\text{SO}_2$  и углерода  $\text{CO}_2$ , основную часть продуктов разложения составляли конденсированный на боковых и нижней стенках камеры твердый порошок и вязкая жидкость на верхней стенке. Среди продуктов разложения  $\text{CS}_2$  лишь в малых количествах обнаружены окислы  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ , их содержание было на 2-3 порядка ниже исходной концентрации  $\text{CS}_2$ . Таким образом, протекание цепного механизма окисления молекулы  $\text{CS}_2$  в наших экспериментах маловероятно. Молекула  $\text{CS}_2$  может диссоциировать на  $\text{CS}$  и  $\text{S}$  под действием прямого удара электронов из высокоэнергетической части деградационного спектра, поскольку применяемые в опытах напряжения не могут создать в промежутке напряженность электрического поля, достаточную для ускорения электронов плазмы до необходимых для диссоциации энергий. Наличие в смеси радикалов  $\text{CS}$  определяет возможность образования полимера типа  $(\text{CS})_n$ , который может конденсироваться на поверхности стенок камеры в виде твердого порошка. Однако и этот процесс не объясняет низких значений  $\epsilon$ .

Наибольшее влияние на величину затрат энергии оказывала средняя напряженность внешнего электрического поля  $E = U_0/d$ . На рисунке представлена зависимость  $\epsilon(E)$ , полученная в смеси с составом  $\text{N}_2:\text{O}_2:\text{CS}_2 = 89:10:1$ . Обращает внимание резкая нелинейность этой кривой, а также малые значения напряженности поля, вызывающие изменения  $\epsilon$  от 0.78 до 2.18 эВ/мол, т. е. почти в три раза. Аналогичного вида кривые получены и для других смесей, используемых для проведения опытов.



Зависимость затрат энергии  $\epsilon$  от средней напряженности внешнего электрического поля  $E$ .

Малые значения затрат энергии и формирование в плазме твердых частиц, вероятно, можно объяснить образованием устойчивых ион-радикальных кластеров типа  $A^\pm(CS_2)_n$ , где в качестве иона  $A^\pm$ , образующего кластер, могут выступать  $S_2^+$ ,  $CS_2^+$ ,  $S_2^-$ ,  $CS_2^-$ , а  $n$  существенно больше единицы. Наличие таких кластеров было обнаружено [7] в плазме разряда низкого давления, зажигаемого в чистом сероуглероде. В условиях наших экспериментов возникновение перечисленных ионов маловероятно, поскольку мало число самих молекул  $CS_2$ , способных их образовывать. Более вероятно образование комплексных ионов с электроном или ионами азота и кислорода в качестве кластерообразующей частицы [8]. В кластерах с большим содержанием молекул  $CS_2$  гораздо эффективнее могут протекать процессы полимеризации, чем непосредственно в смеси с малым их содержанием. Наличие экстремумов в зависимости  $\epsilon(E)$ , возможно, связано с поляризованным, а также ван-дер-ваальсовским взаимодействием сильно полярных молекул  $CS_2$  в суперпозиции внешнего поля и поля кластерообразующего иона или электрона.

Полное объяснение полученных в работе результатов является направлением дальнейших исследований, однако приведенные здесь данные позволяют заметить следующее. Разрушение молекул  $CS_2$  в ионизованном с помощью импульсных электронных пучков с малой плотностью тока воздухе происходит с низкими затратами энергии  $\sim 1.2$  эВ/мол, в несколько раз меньшими, чем энергия диссоциации. Это является признаком протекания в газе цепных плазмохимических реакций. Слабые электрические поля оказывают неожиданно заметное влияние на величину энергозатрат, приводящее в одних случаях к их снижению до  $\sim 0.8$ – $1.0$  эВ/мол (при средней напряженности поля  $\sim 35$  и  $\sim 80$  В/см), а в других — к повышению до  $2.15$  эВ/мол ( $40$  В/см) или  $1.48$  эВ/мол ( $125$  В/см). Образование основной доли конечного продукта в виде твердого порошка, с одной стороны, исключает процессы цепного окисления в качестве главного направления реакций, с другой стороны, совместно с фактом низких энергозатрат свидетельствует о протекании процессов полимеризации примеси, которые по сути являются цепными. Эти процессы наиболее эффективно могут протекать в кластерных образованиях с высокой концентрацией молекул  $CS_2$  в них.

Кроме того, следует отметить, что обнаруженные в работе режимы удаления сероуглерода из воздуха, являются перспективными для промышленного применения, так как при реализации низких затрат энергии конечные продукты очистки получаются в твердом состоянии, что позволяет улавливать их в простых фильтрах.

### Список литературы

- [1] Кузнецов Д.Л., Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 23. С. 17–20.
- [2] Ефремов А.М., Ковальчук Б.М., Крейнделъ Ю.Е. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1987. № 1. С. 167–169.
- [3] Елецкий А.В. // Химия плазмы. В. 1 / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1974. С. 79.
- [4] Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 18. С. 89–93.
- [5] Бронфин Б., Джеффферс В. // Химические лазеры. М.: Мир, 1980. С. 703–756.
- [6] Елецкий А.В. Успехи физических наук. 1981. Т. 134. В. 2. С. 237–278.
- [7] Hiraoka K., Fujimaki S., Agura K., Yamabe S. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. N 7. P. 1802–1809.
- [8] Храпак А.Г., Якубов И.Т. Электроны в плотных газах и плазме. М.: Наука, 1981. 282 с.

Поступило в Редакцию  
6 февраля 1996 г.