

04.1;12.2

Влияние материала мишени и размеров облучаемого объема на эффективность синтеза озона в плазме, создаваемой импульсным пучком электронов в воздухе

© Д.Л. Кузнецов, Ю.С. Сурков, И.Е. Филатов

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: kdl@iep.uran.ru

Поступило в Редакцию 6 июня 2023 г.

В окончательной редакции 22 июня 2023 г.

Принято к публикации 29 июня 2023 г.

Исследовано влияние материала мишени и размеров облучаемого объема на эффективность синтеза озона в воздухе под действием импульсного пучка электронов. Использовались мишени из графита и свинца. Наибольшая концентрация озона наблюдалась в камере без мишени, а наибольший удельный выход озона без учета отражения электронов ($230 \text{ g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$) — в камере с мишенью из свинца при минимальном воздушном зазоре (3 см). Результаты объясняются процессами многократного отражения электронов от элементов с высоким порядковым номером при малых по сравнению с размером мишени воздушных зазорах.

Ключевые слова: импульсный пучок электронов, синтез озона, неравновесная плазма, отражение электронов.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.17.56080.19648

Озон является одним из продуктов электрофизической обработки кислородсодержащих газовых смесей. Использование для синтеза озона электронных пучков конкурирует с электроразрядными методами (при обработке воздуха электронными пучками удельный выход O_3 достигает $80\text{--}90 \text{ g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ [1,2]). Образующийся озон может вступать в реакцию с объектом либо напрямую [3], либо в присутствии катализаторов [4,5] и усиливать эффект воздействия пучка. Когда озон является побочным продуктом действия пучка, необходимо не допускать превышения его предельно допустимой концентрации [6,7].

В компактных установках электронный пучок, создавая неравновесную плазму, теряет в газе лишь часть своей энергии, а основная часть поглощается стенками реакционной камеры. Однако электроны могут отразиться от поверхности и продолжить свое движение в газе в новом направлении. Поэтому необходимо исследовать влияние размеров реакционной камеры и материала ее стенок на эффективность синтеза озона.

Схема установки представлена на рис. 1. Источник электронов РАДАН-220 с электронной трубкой ИМА3-150Э формировал пучок электронов с максимальной/средней энергией 220/167.6 keV, амплитудой тока 1 кА, длительностью импульса на полувысоте 1.5 нс, радиусом пучка у фольги $R_t = 0.7 \text{ cm}$ и частотой следования импульсов 7.5 Hz [8]. Электроны поступали в камеру (стальной цилиндр с внутренним радиусом $R_c = 9.4 \text{ cm}$). Латунный фланец с отверстием ограничивал угол θ между направлением движения первичных электронов и осью камеры величиной 45° . Вместо воздуха использовалась газовая смесь $\text{N}_2:\text{O}_2 = 80:20$ (по объему). В камере устанавливались мишени радиусом

8.75 см из свинца (элемент с порядковым номером $Z = 82$) и графита (для углерода $Z = 6$). Установка позволяла изменять зазор d между фольгой и мишенью в диапазоне 3–17 см. Содержание озона определялось спектрофотометрическим методом [9] по таблицам поглощения озона на длине волны 255 nm [10]. Погрешность определения концентрации озона не превышала 5%.

Облучение воздуха осуществлялось пятью сериями по 375 импульсов (всего 1875 импульсов). Измерения концентрации озона проводились через 1, 2, 3, 4 и

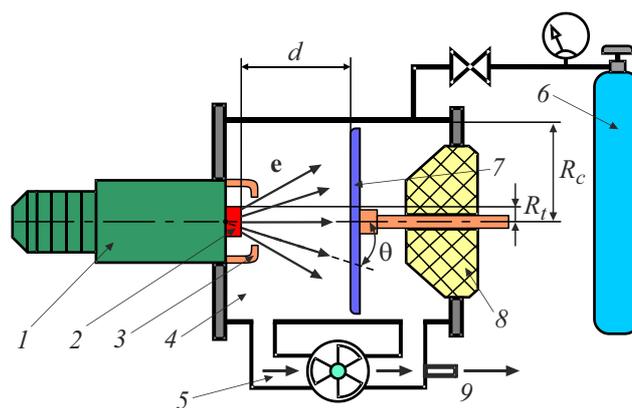


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — малогабаритный источник электронов РАДАН-220, 2 — отпаянная электронная трубка ИМА3-150Э, 3 — латунный фланец с отверстием, 4 — реакционная камера, 5 — система перемешивания воздуха для усреднения концентрации озона в объеме камеры, 6 — баллон с азотно-кислородной смесью, 7 — мишень, 8 — изолятор, 9 — отверстие для отбора пробы с помощью шприца.

5 min после начала обработки смеси. После завершения облучения осуществлялось измерение $[O_3]$ в течение 35 min через каждые 5 min.

Эксперименты проводились при комнатной температуре. Малая средняя мощность пучка (1.6 W) и обусловленный системой перемешивания интенсивный теплообмен между газовой смесью, мишенью и массивными стенками камеры обеспечивали отсутствие заметного нагрева. В течение всей серии облучения (5 min) температура смеси, мишеней и камеры не превышала 298 K.

Исходя из общих соображений можно выделить пять основных процессов, влияющих на синтез озона под действием пучка: наработка озона под действием пучка (процесс нулевого порядка по концентрации) и четыре процесса убыли озона первого порядка (разложение под действием пучка (с постоянной времени $\tau_{e.b}$), саморазложение в объеме (τ_v), разложение на мишени (τ_t) и разложение на стенках камеры (τ_w)). Процессы с подобной динамикой хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально, зависимости концентрации продукта от времени для них стандартные: во время действия пучка — экспоненциальное нарастание концентрации с выходом на насыщение, а после окончания действия пучка — экспоненциальный спад. После облучения протекают только три последних процесса разложения, а концентрация снижается по закону $[O_3](t) = [O_3]_{\max} \exp[-g_{dec}t]$, где $[O_3]_{\max}$ — концентрация озона после 1875 импульсов облучения, $g_{dec} = \tau_v^{-1} + \tau_t^{-1} + \tau_w^{-1}$ — общая константа скорости разложения озона без пучка. Полученные экспериментальные зависимости $[O_3](t)$ хорошо описываются предложенными выше экспоненциальными кривыми, что подтвердило наши предположения об основных процессах синтеза и разложения озона, а также дало возможность определить $g_{dec} = 0.0005 \text{ s}^{-1}$ для свинца и 0.0016 s^{-1} для графита. Различие, видимо, обусловлено интенсивным окислением углерода озоном.

Во время действия пучка протекают все пять процессов, и концентрация озона растет по закону $[O_3](t) = [O_3]_{\lim} \{1 - \exp[-(g_{e.b} + g_{dec})t]\}$, где $[O_3]_{\lim}$ — предельная стационарная концентрация озона, $g_{e.b} = \tau_{e.b}^{-1}$ — константа скорости разложения озона в облучаемом объеме под действием пучка. Измерения $[O_3]$ и полученные значения g_{dec} позволили вычислить значения $g_{e.b}$. Эти значения почти не зависят от материала мишени, но сильно зависят от d : при увеличении d от 3 до 17 cm $g_{e.b}$ увеличивается с 0.001 до 0.004 s^{-1} , так как все более значительная доля находящегося в камере озона подвергается облучению.

На рис. 2 приведена зависимость $[O_3]_{\max}$ от d для мишеней из свинца, графита и в камере без мишени. Концентрации приведены к нормальным условиям. Видно, что при увеличении d от 3 до 17 cm $[O_3]_{\max}$ возрастает от 85 до 170 ppm для графита и от 120 до 205 ppm для свинца. Наибольшая разница значений $[O_3]_{\max}$ для двух мишеней (в 1.4 раза) наблюдается при малых зазорах. Экстраполяция значений $[O_3]_{\max}$ в

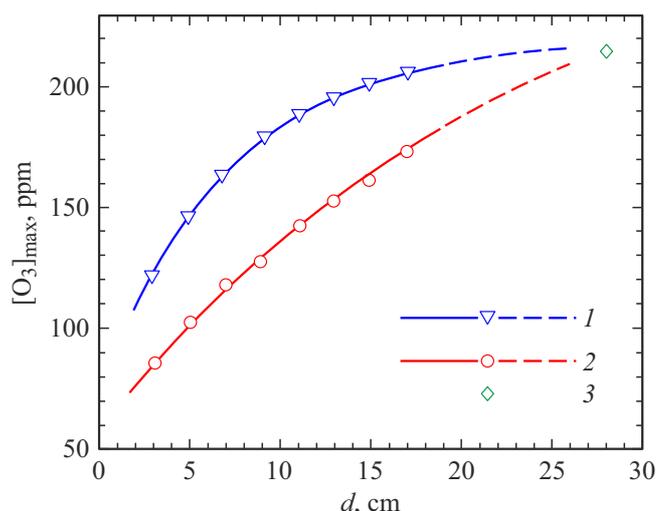


Рис. 2. Концентрация озона $[O_3]_{\max}$ после 1875 импульсов электронного пучка в зависимости от расстояния d между мишенью и выводной фольгой электронной трубки для мишени из свинца (1), мишени из графита (2) и в камере без мишени (3).

область $d > 17$ cm (штриховые линии) показывает, что значения для разных мишеней сближаются и в пределе сравниваются в точке $d = 28$ cm (это соответствует камере без мишени, где $[O_3]_{\max} = 215$ ppm). Поскольку максимальный пробег электронов с энергией 167.6 keV в воздухе составляет ~ 28 cm [11], а расстояние от фольги трубки до изолятора также равно 28 cm, электроны будут поглощаться в воздухе и на боковых стенках камеры.

Энергетическая эффективность синтеза озона определяется удельным выходом

$$G(O_3) = A [O_3] N_A V_c / [V_m (W_{e.b})_1 N], \quad (1)$$

где $G(O_3)$ — удельный выход озона $[g \cdot (kW \cdot h)^{-1}]$,

$$A = 1.7909 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \cdot g \cdot (kW \cdot h \cdot ppm)^{-1}$$

— константа пересчета, $[O_3]$ — концентрация озона [ppm],

$$N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

— число Авогадро, $V_c = 9737 \text{ cm}^3$ — объем камеры, $V_m = 22414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ — молярный объем газа, $(W_{e.b})_1$ — энергия электронного пучка за один импульс [eV], N — число импульсов.

Чтобы сравнение удельных выходов было корректным, необходимо выбирать такие значения количества импульсов, при которых достигается одинаковая доля концентрации озона от предельной величины $[O_3]_{\lim}$. Было выбрано значение $N = N_{0.4}$ — число импульсов пучка, после которого $[O_3]_{0.4} = 0.4 [O_3]_{\lim}$. Значения $N_{0.4}$ при различных d меняются, но всегда $N_{0.4} < 1875$.

Для оценки эффективности синтеза озона удобно использовать удельный выход $G_f(O_3)$ с учетом полной

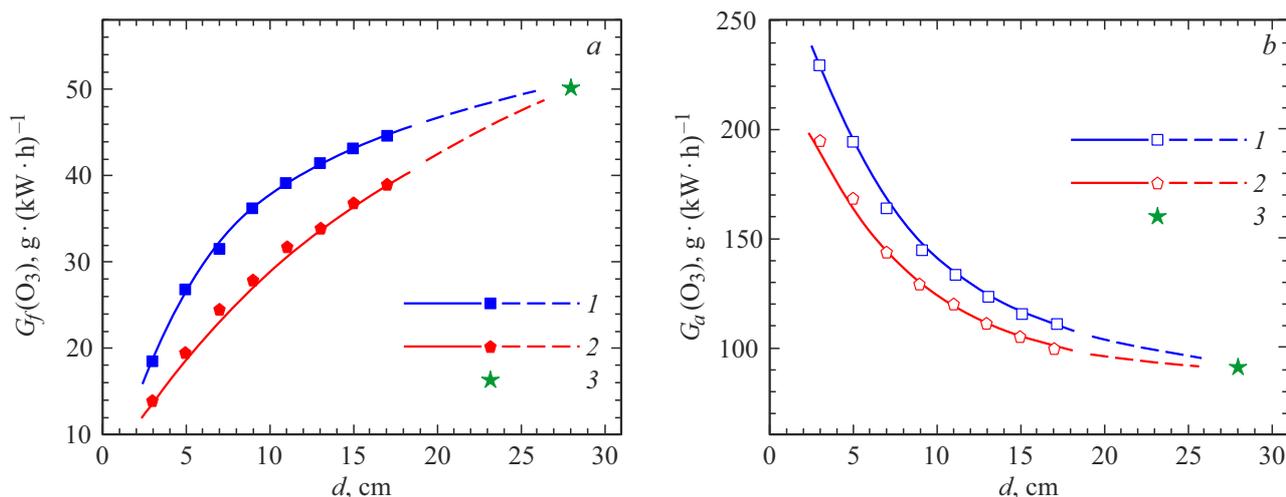


Рис. 3. Удельный выход озона по полной энергии электронного пучка $G_f(O_3)$ (a) и по энергии пучка, поглощенной в воздухе, $G_a(O_3)$ (b) в зависимости от расстояния d между мишенью и выводной фольгой электронной трубки для мишени из свинца (1), мишени из графита (2) и в камере без мишени (3).

энергии пучка электронов за один импульс

$$(W_{e.b})_{1f} = (\varepsilon_{av}/e) \int I(t)dt,$$

где $\varepsilon_{av} = 1.676 \cdot 10^5$ eV — средняя энергия электронов пучка, $e = 1.60218 \cdot 10^{-19}$ C — заряд электрона, $\int I(t)dt$ — суммарный заряд электронов пучка за импульс [C]. Вычисленное значение $(W_{e.b})_{1f} = 1.57 \cdot 10^{18}$ eV (0.25 J). Для анализа процессов в облучаемом объеме больше подходит удельный выход $G_a(O_3)$ с учетом энергии пучка электронов, поглощенной в воздухе за один импульс $(W_{e.b})_{1a}$. Можно определить $(W_{e.b})_{1a}$ путем численного интегрирования в сферических координатах

$$(W_{e.b})_{1a} = [2\pi e(1 - \sqrt{2}/2)]^{-1} \times \int I(t)dt \int_0^{\pi/4} \left[\int_{r_0}^{r_0+l(\theta)} (d\varepsilon/dr)dr \right] \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi, \quad (2)$$

где θ — угол между направлением движения электронов и осью камеры, $d\varepsilon/dr$ — удельные линейные потери энергии электрона в воздухе [$eV \cdot cm^{-1}$], $r_0 = R_t/\cos\theta$ — расстояние от начала координат до точки выхода электрона из фольги [cm], $l(\theta)$ — длина пути электрона в воздухе до столкновения с мишенью или стенкой камеры [cm]. Для определения $d\varepsilon/dr$ были использованы данные для кремния [11], пересчитанные по соотношению плотностей воздуха и кремния. Интеграл в квадратных скобках представляет собой интегральные линейные потери энергии электрона с начальной энергией ε_{av} после прохождения пути $l(\theta)$ в воздухе. Вычисление длины пути осуществлялось по формулам $l(\theta) = d/\cos\theta$ для $0 \leq \theta \leq \theta_0$ и $l(\theta) = R_c/\sin\theta - r_0$ для

$\theta_0 \leq \theta \leq \pi/4$. Здесь θ_0 — угол, начиная с которого электроны попадают на боковые стенки камеры (углы θ_0 различаются для разных значений d). Погрешность определения $(W_{e.b})_{1a}$ не превышала 10%, а погрешности определения $G_f(O_3)$ и $G_a(O_3)$ — 15%. В расчетах не были учтены отражения электронов от мишеней и стенок, так как это связано с большими трудностями. Было принято решение сравнивать полученные без учета отражения значения удельного выхода озона для двух мишеней и разных зазоров и на основе этого делать выводы о роли процессов отражения в синтезе озона.

На рис. 3, a показаны зависимости удельного выхода озона $G_f(O_3)$ от величины d . При увеличении d от 3 до 17 см $G_f(O_3)$ возрастает от 14 до $39 g \cdot (kW \cdot h)^{-1}$ для графита и от 19 до $45 g \cdot (kW \cdot h)^{-1}$ для свинца. Наибольшее различие значений $G_f(O_3)$ для свинца и графита (также в 1.4 раза) наблюдается при малых зазорах, а при больших d различие уменьшается. Экстраполяция значений $G_f(O_3)$ в область $d > 17$ см показывает, что значения для разных мишеней сближаются и в пределе сравниваются ($50 g \cdot (kW \cdot h)^{-1}$ в точке $d = 28$ см), что соответствует камере без мишени.

Зависимости удельного выхода озона $G_a(O_3)$ от d представлены на рис. 3, b. Они отличаются от приведенных на рис. 3, a. При увеличении d величина $G_a(O_3)$ снижается с 195 до $100 g \cdot (kW \cdot h)^{-1}$ для графита и с 230 до $110 g \cdot (kW \cdot h)^{-1}$ для свинца. Наибольшее превышение значений $G_a(O_3)$ для свинца над значениями для графита наблюдается при $d = 3$ см. Экстраполяция значений $G_a(O_3)$ в область $d > 17$ см также показывает, что значения для разных мишеней сближаются и в пределе сравниваются ($95 g \cdot (kW \cdot h)^{-1}$ в точке $d = 28$ см для камеры без мишени). Предполагалось, что величина $G_a(O_3)$ не должна снижаться при увеличении зазора, так как с ростом энерговклада в воздух должна

соответственно расти и концентрация озона. Однако в эксперименте при росте d от 3 до 28 см рассчитанная без учета отражений доля энергии пучка, поглощаемая в воздухе, увеличивается с 8 до 54%, а $[O_3]$ при этом увеличивается лишь в 2–2.5 раза. Известно [12], что коэффициент отражения электронов от поверхности свинца при $\theta = 0–45^\circ$ составляет $\sim 0.5–0.6$ и превосходит коэффициент для графита в 4–8 раз. Напротив мишени в камере расположен латунный фланец, поэтому отраженные от мишени электроны могут отразиться и от фланца (с коэффициентом $\sim 0.3–0.4$), т.е. возможно многократное отражение электронов и соответственно существенное увеличение потерь энергии электронов в воздухе. При малых зазорах процесс многократного отражения может увеличить энергозатрат в воздух примерно в 2–2.5 раза. Увеличение зазора снижает вероятность многократного отражения из-за сложного углового распределения отраженных электронов. Рост облучаемого объема с увеличением зазора при одновременном снижении энергозатрат многократно отраженных электронов приводит к тому, что значения $G_a(O_3)$, полученные с учетом отражения, будут слабо меняться с ростом d и окажутся в интервале $90–100 \text{ g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ для обоих типов мишеней.

Таким образом, эксперименты показали, что отраженные от мишени электроны играют важную роль в процессе синтеза озона в воздухе под действием импульсного пучка электронов. Наибольший эффект наблюдается для мишеней из материалов с большими порядковыми номерами при воздушных зазорах, существенно меньших, чем размеры мишени. Результаты работы могут быть использованы при проектировании как установок для синтеза озона в воздухе под действием электронных пучков, так и установок, где озон является побочным нежелательным продуктом.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.R. Cleland, R.A. Galloway, *Phys. Procedia*, **66**, 586 (2015). DOI: 10.1016/j.phpro.2015.05.078
- [2] Y.A. Kotov, S.Y. Sokovnin, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **28** (1), 133 (2000). DOI: 10.1109/27.842883
- [3] K. Yang, K. Li, L. Pan, X. Luo, L. Wang, R. Wang, Y. Zhai, Z. Chen, J. Wang, J. Zing, *Toxins*, **12** (2), 138 (2020). DOI: 10.3390/toxins12020138
- [4] T.I. Poznyak, I.C. Oria, A.S. Poznyak, *Ozonation and biodegradation in environmental engineering* (Elsevier, 2019), p. 325–349. DOI: 10.1016/B978-0-12-812847-3.00021-4
- [5] I. Filatov, V. Uvarin, D. Kuznetsov, in *2020 7th Int. Congress on energy fluxes and radiation effects (EFRE)* (IEEE, 2020), p. 317. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242056
- [6] S. Barshan, A. Pazirandeh, G. Jahanfarnia, *J. Instrum.*, **15** (1), P01004 (2020). DOI: 10.1088/1748-0221/15/01/P01004
- [7] N. Hara, J. Oobuchi, A. Isobe, S. Sugimoto, J. Takatsu, K. Sasai, *Rad. Oncol.*, **17** (1), 39 (2022). DOI: 10.1186/s13014-022-02005-6
- [8] V.G. Shpak, S.A. Shunailov, M.I. Yalandin, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2064**, 012002 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2064/1/012002
- [9] И.Е. Филатов, В.В. Уварин, Д.Л. Кузнецов, *Письма в ЖТФ*, **46** (2), 47 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48954.17922 [I.E. Filatov, V.V. Uvarin, D.L. Kuznetsov, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (1), 94 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020010216].
- [10] L.T. Molina, *J. Geophys. Res.: Atmospheres*, **91** (D13), 14501 (1986). DOI: 10.1029/JD091iD13p14501
- [11] J.B. Marion, F.C. Young, *Nuclear reaction analysis: graphs and tables* (North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1968), p. 20–21.
- [12] J.I. Goldstein, H. Yakowitz, D.E. Newbury, E. Lifshin, J.W. Colby, J.R. Coleman, *Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis* (Plenum Press, N.Y., 1975), p. 49–68.