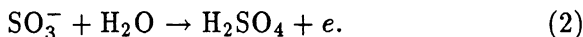
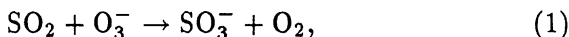


ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ SO₂ В ИОНИЗОВАННОМ ВОЗДУХЕ

Ю.Н.Новоселов

Для удаления токсичных окислов серы из отходящих промышленных газов находят применение электрофизические методы, основанные на ионизации газов электронными пучками [1] или электрическими разрядами [2]. При этом основной проблемой реализации методов является снижение удельных энергозатрат на удаление токсичной молекулы. В [3,4] для этой цели предложено использование плазменно-каталитического цепного механизма. В [5,6] при использовании пучка электронов микросекундной длительности показано существование оптимальной плотности тока пучка $j_0 = 10^{-3} - 10^{-2}$ А/см², при которой реализуется цепная реакция удаления SO₂ с энергозатратами 0.7 эВ/мол. Цель данного сообщения — показать возможность интенсификации цепного механизма плазмохимических реакций с помощью наложения на ионизованный пучком с оптимальной плотностью тока газ внешнего электрического поля.

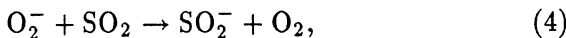
Окисление SO₂ в ионизованном воздухе в присутствии паров воды в соответствии с [3-6] последовательно происходит в реакциях зарядового обмена с участием иона озона и ассоциативного отрыва электрона

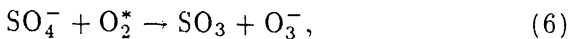


Освободившийся электрон вместе с термализованными электронами пучка может принять участие в реакциях трехчастичного прилипания, замкнув цепь плазмохимических реакций:



К образованию иона O₃⁻ ведет цепочка реакций [3,4]:





в которой участвуют колебательно возбужденные молекулы кислорода. Их появление происходит в реакции



Интенсивность цепочки (5,6) лимитируется концентрацией O_2^* и пропорциональна квадрату константы скорости (7). Оценим изменение скорости наработки O_2^* в реакции (7) и энергозклада в газ при наложении на ионизованный воздух внешнего поля. В сухом воздухе максимальное сечение возбуждения колебательных уровней основного состояния $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ $\delta \simeq 10^{-17} \text{ см}^2$ реализуется в диапазоне энергий электрона $\epsilon \simeq 0.1-1.5 \text{ эВ}$ [7]. Численные расчеты функции распределения электронов по энергиям и баланса энергии разряда в воздухе показывают, что при полях $E/N \simeq 10^{-17} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ до 60% энергии разряда уходит в возбуждение первого колебательного уровня молекулы кислорода. Для воздуха атмосферного давления этому соответствует оптимальное $E_0 \simeq 270 \text{ В/см}$.

Положим, что при ионизации воздуха пучком быстрых электронов стационарная концентрация электронов определяется процессом (3), где $M = \text{O}_2$, а длительность действия электрического поля равна длительности импульса пучка электронов. Тогда для отношения скорости реакции (7) при наличии поля и пучка к скорости наработки O_2^* только под действием пучка можно получить выражение

$$\gamma = \frac{k_\nu}{k_a n} \cdot \frac{\epsilon_\nu}{\epsilon_i}, \quad (8)$$

а для отношения удельных энергозкладов

$$w = \frac{v_e E_0}{\epsilon_i k_a n^2}. \quad (9)$$

Здесь k_ν , k_a — константы скоростей (7) и (3), n — концентрация кислорода в воздухе, v_e — дрейфовая скорость электронов в поле E_0 , $\epsilon_\nu = 16.5 \text{ эВ}$ [9] — энергия образования колебательно возбужденной молекулы кислорода в воздухе при торможении в газе пучка быстрых электронов, $\epsilon_i = 35 \text{ эВ}$ — энергия образования в воздухе электрон-ионной пары. При подстановке численных значений и значений $k_a \sim (2-3) \cdot 10^{-30} \text{ см}^6/\text{с}$ [10] и $k_\nu \sim (2.5-3) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ [8] получим $\gamma \sim 7-8$, $w \sim 0.07$.

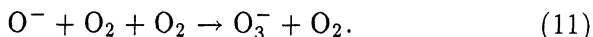
Наличие в воздухе небольших концентраций паров воды и молекул SO_2 может несколько изменить наши оценки,

тем не менее видно, что наложение внешнего поля с оптимальной напряженностью позволяет интенсифицировать реакции (5,6,7) в несколько раз при незначительном $\sim 7\%$ увеличении вкладываемой в газ энергии. При этом следует ожидать увеличение интенсивности всего цепного процесса (1-7). Характерно, что в выражениях (8,9) отсутствуют параметры, характеризующие электронный пучок. Вероятно, наложение внешнего поля не изменит значения оптимальной плотности тока пучка [6].

Укажем на еще одну возможность интенсификации процесса (1,2). Образование иона O_3^- , необходимого для осуществления цепного механизма, возможно и в реакциях диссоциативного прилипания



и трехчастичной ассоциации



Скорость реакции (10) велика при $\varepsilon \sim 6.5$ эВ [10,11], когда сечение диссоциативного прилипания максимально $\delta \sim 1.5 \cdot 10^{-18}$ см². По данным [8] таким энергиям электронов соответствуют поля $E > 25$ кВ/см, при этом константа скорости (10) может достигать значения $k_{ad} \sim (1-3) \cdot 10^{-11}$ см³/с. Скорость наработки отрицательных ионов кислорода в этом случае несколько выше, чем в реакциях (3). Однако с точки зрения энергозатрат механизм (10, 11, 1,2) может оказаться неэффективным. Кроме того, при таких полях интенсивно протекают процессы ударной ионизации и объемная форма горения разряда не является устойчивой [12].

Рассмотренные здесь режимы интенсификации удаления SO_2 качественно объясняют результаты экспериментов [13], где исследовался процесс очистки смеси $N_2-O_2-H_2O-SO_2$ от окислов серы в несамостоятельном разряде. При изменении напряженности поля в разряде от единиц вольт до 40 кВ/см были обнаружены два максимума эффективности удаления SO_2 — при $E \sim 100$ В/см и $E \sim 20-30$ кВ/см. Первый максимум связан с эффективным возбуждением колебаний молекул кислорода в исследуемой смеси и протеканием цепных реакций (1-7), второй — с интенсивной наработкой отрицательных ионов в реакции диссоциативного прилипания и цепочкой реакций (10, 11, 1,2).

Список литературы

- [1] Proc. 6 Int. Meeting of Rad. Processing. Ottawa. Canada. 1987. // Rad. Phys. Chem. 1988. V. 31. N 1-3. P. 1-331.
- [2] *Dinelli G.* "Pulsed power techniques for flue gas". С.Е.С., EN3F-0070-1. Brussels. 1988.
- [3] *Баранчиков Е.И., Беленький Г.С., Денисенко В.П. и др.* // ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 1. С. 120-123.
- [4] *Баранчиков Е.И., Беленький Г.С., Деминский М.А. и др.* // ХВЭ. 1991. Т. 25. № 5. С. 460-465.
- [5] *Kuznetsov D.L., Mesyats G.A., Novoselov Yu.N.* In Proc. 9 Int. Conf. on High — Power Particle Beams. Washington. 1992. P. 405.
- [6] *Игнатъев А.В., Кузнецов Д.Л., Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 22. С. 53-56.
- [7] Плазма в лазерах / Под ред. Дж.Бекефи. М.: Энергоиздат. 1982. 412 с.
- [8] *Александров Н.Л., Высикайло Ф.И., Исламов Р.Ш. и др.* // ТВТ. 1981. Т. 19. № 1. С. 22-27.
- [9] *Коновалов В.П., Сон Э.Е.* // ЖТФ. 1980. Т. 50. В. 2. С. 300-310.
- [10] *Смирнов Б.М.* Отрицательные ионы. М.: Атомиздат. 1978. 176 с.
- [11] *Месси Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир. 1979. 754 с.
- [12] *Королев Ю.Д., Месяц Г.А.* Автоэлектронные и взрывные процессы в газовом разряде. Новосибирск: Наука. 1982. 254 с.
- [13] *Bos J.* // Electron beam processing of combustion flue gases. Final report of consulting meeting. Karlsruhe. 1986. IAEA. Vienna. 1987. P. 85.

Поступило в Редакцию
28 марта 1993 г.
