

02;04

Продукты окисления сероуглерода в ионизованном воздухе

© Г.В. Денисов, Ю.Н. Новоселов, А.И. Суслов, А.М. Устер

Институт электрофизики УрО РАН,
620049 Екатеринбург, Россия
E-mail: nov@ier.uran.ru

(Поступило в Редакцию 7 марта 2000 г.)

Описаны исследования продуктов плазмохимических реакций в газовой смеси, содержащей токсичные примеси сероуглерода, при возбуждении ее импульсными электронными пучками с энергией 180 и 300 keV и длительностью 3 ns и 48 μ s соответственно.

Токсичные примеси сероуглерода CS_2 в больших количествах присутствуют в газообразных отходах ряда производств, в частности при производстве вискозы. Одним из методов снижения содержания сероуглерода в вентиляционных промышленных газах является их обработка импульсными электронными пучками. В работе [1] показано, что удаление CS_2 из воздуха, облучаемого пучками электронов микросекундной длительности, возможно с низкими затратами энергии, меньшими, чем энергии разрыва связей в этой молекуле. Был предложен цепной механизм удаления сероуглерода, который инициируется процессом диссоциативного прилипания вторичных электронов пучка к молекулам кислорода и сероуглерода. В настоящей работе приведены результаты исследований продуктов плазмохимических реакций с участием сероуглерода в газовой смеси, возбуждаемых импульсными пучками электронов.

Эксперименты выполнялись на двух установках, включающих ускорители электронов, генерирующих импульсы в наносекундном и микросекундном диапазоне времен. Для исследований в наносекундном диапазоне применялся малогабаритный ускоритель "Радан" [2], генерирующий электронный пучок с энергией электронов 180 keV, плотностью тока до 80 A/cm², длительностью импульса на полувысоте 3 ns и частотой следования импульсов до 10 s⁻¹. Облучению подвергался объем 10 cm³. При возбуждении смеси наносекундным пучком за один импульс в газ вводилась энергия 3 · 10⁻⁴ J/cm³. В другой установке использовался ускоритель электронов с плазменным катодом, аналогичный [3], генерирующий радиально расходящийся пучок с параметрами: сечение пучка 1.44 m², энергия электронов 300 keV, ток пучка за выводной фольгой 10 A, длительность импульса на полувысоте 48 μ s. Облучаемый объем составлял 170 l. Энергия, вводимая в газ от микросекундного пучка электронов, составляла величину $\sim 10^{-4}$ J/cm³.

Исследовались модельные газовые смеси с различным содержанием компонент: азот N₂ от 89 до 99%, кислород O₂ от 0.1 до 10% и сероуглерод CS₂ до 1%. Смеси готовились в специальном смесителе, внутри которого был установлен вентилятор, обеспечивающий принудительное перемешивание газов. Анализ состава смеси и продуктов удаления сероуглерода проводился методом газовой хроматографии на детекторе по тепло-

проводности с использованием трехметровой колонки, заполненной сорбентом марки "Силохром-120".

На рис. 1 в качестве типичного примера представлены зависимости концентрации молекул CS_2 в модельной смеси от количества импульсов облучения в наносекундном режиме. Видно, что уменьшение концентрации примеси линейно зависит от количества импульсов пучка, т.е. от количества энергии, введенной в газ. При этом начальная концентрация примеси не оказывает существенного влияния на процесс удаления сероуглерода. Следует отметить, что для снижения на одну и ту же величину концентрации примеси CS_2 в микросекундном и наносекундном режимах облучения необходимо различное количество введенной в обрабатываемый газ энергии. Для уменьшения концентрации CS_2 с $2.8 \cdot 10^{17}$ до $2.4 \cdot 10^{17}$ cm⁻³ в микросекундном режиме требуется около 100 импульсов, что соответствует введенной в газ энергии $\sim 10^{-2}$ J/cm³, а для наносекундного режима количество импульсов увеличивается до $6 \cdot 10^3$ при введенной энергии, равной 9 J/cm³.

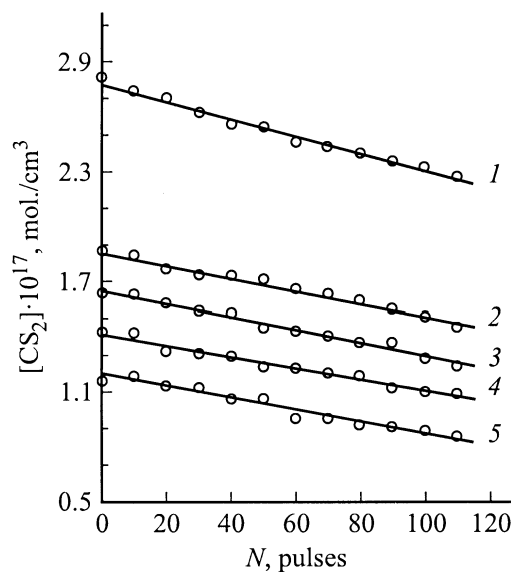


Рис. 1. Зависимости концентрации молекул CS_2 от количества N импульсов облучения смеси микросекундным пучком при различных начальных концентрациях сероуглерода. Цифры у кривых — номер импульса.

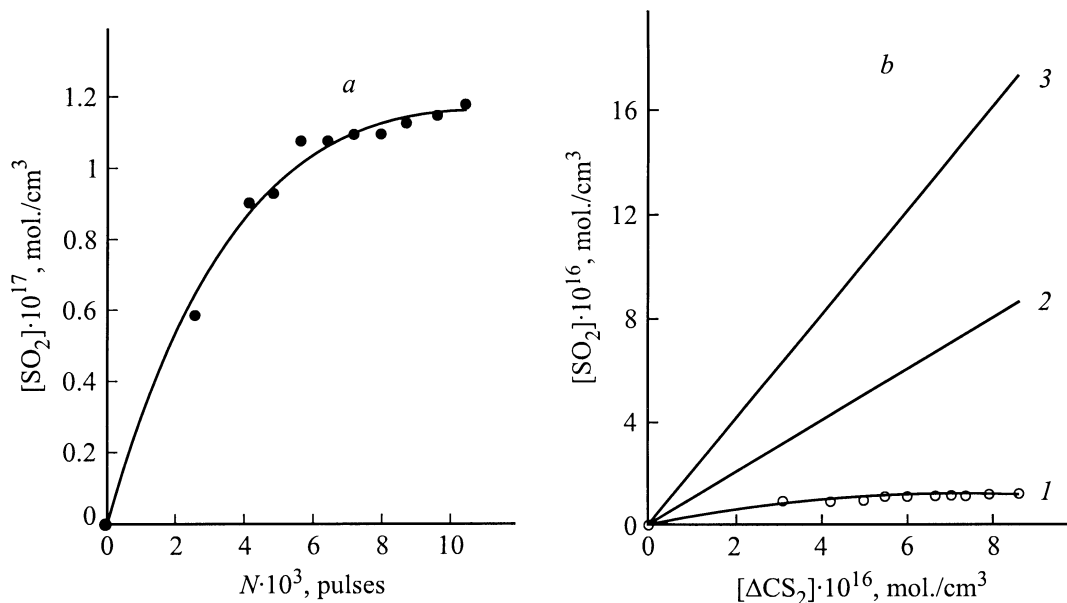


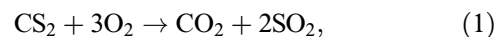
Рис. 2. Изменение концентрации SO_2 в наносекундном режиме облучения в зависимости от количества импульсов облучения (*a*) и в зависимости от концентрации удаленных молекул сероуглерода $\Delta[\text{CS}_2]$ (*b*) для смеси $\text{N}_2:\text{O}_2:\text{CS}_2 = 89:10:1$.

Основное внимание при проведении опытов уделялось определению продуктов разложения сероуглерода. В микросекундном режиме, так же как для случая наносекундного пучка (рис. 1), с ростом числа импульсов облучения N концентрация примеси CS_2 уменьшается линейно. Установлено, что после обработки модельной смеси микросекундным электронным пучком боковые поверхности и дно плазмохимического реактора покрыты конденсированной твердой фазой желтого цвета, а верхняя горизонтальная поверхность реактора — темно-коричневой вязкой жидкостью. По результатам элементного анализа установлено, что это соединение соответствует общему составу $(-\text{CS}-)_n$ и, вероятно, его агрегатное состояние зависит от молекулярной массы, когда низкомолекулярное соединение возгоняется и конденсируется на верхней части реактора в виде жидкости, а соединение с большим числом n выпадает в виде твердого порошка. Однако молекулярные массы конденсированных фаз не определялись. Следует отметить, что для микросекундного режима среди продуктов разложения CS_2 кроме конденсированных фаз в следовых количествах обнаружено присутствие SO_2 .

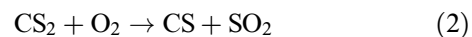
Основным продуктом в наносекундном режиме облучения модельных газовых смесей зафиксирован диоксид серы SO_2 и незначительные количества конденсированной на стенках плазмохимической камеры твердой фазы в виде желтого порошка. Из сравнения с результатами опытов с микросекундным пучком видно, что при изменении параметров пучка, а именно плотности тока и длительности импульса, основные плазмохимические процессы не меняются. В зависимости от этих параметров усиливается или ослабляется роль реакций окисления CS_2 с образованием SO_2 . Из рис. 2, *a* видно, что по мере

уменьшения содержания CS_2 в наносекундном режиме концентрация диоксида серы увеличивается, однако эта зависимость не является линейной от числа импульсов облучения.

При достаточном количестве кислорода полное окисление CS_2 описывается реакцией



а при недостатке кислорода протекает реакция неполного окисления

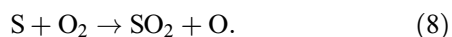
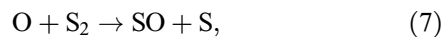
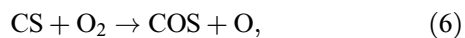
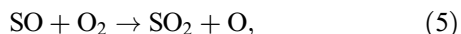
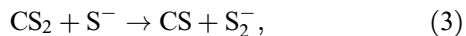


с образованием радикала CS . Из стехиометрического соотношения сероуглерода и диоксида серы как продукта окисления для обеих реакций видно, что при окислении одинакового количества CS_2 по реакции (1) SO_2 образуется в 2 раза больше, чем по реакции (2).

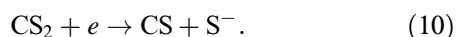
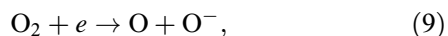
На рис. 2, *b* (кривая 3) приведена зависимость концентрации диоксида серы от количества удаленных из модельной смеси молекул сероуглерода $\Delta[\text{CS}_2]$ в режиме облучения смеси наносекундным пучком. Видно, что с ростом $\Delta[\text{CS}_2]$ концентрация молекул диоксида серы увеличивается, а затем стабилизируется примерно на одном уровне. Экспериментальная зависимость изменения концентрации SO_2 от количества импульсов при разложении CS_2 (кривая 3) не описывается процессами (1) и (2), представленными на рис. 2, *b* кривыми 1 и 2 соответственно.

В работе [1] предложен вероятный механизм реакций сероуглерода в ионизированном воздухе с малыми затратами энергии на удаление одной молекулы CS_2 , который может быть аналогичным цепному механизму сгорания

CS₂ в кислороде [4,5]. Основными его реакциями являются следующие:



Подобный механизм окисления идет интенсивно при избытке атомарного кислорода [4]. Инициирование процесса окисления CS₂, а также увеличение концентрации атомарного кислорода и ионов O⁻ и S⁻ происходят в реакциях диссоциативного прилипания электронов к кислороду и сероуглероду [6,7], эффективно протекающих в ионизированном воздухе,



К увеличению концентрации атомарного кислорода приводит также диссоциация O₂ при прямом электронном ударе и реакции молекулярного кислорода в столкновениях с метастабильными молекулами азота N₂(A).

Таким образом, в реакциях (3)–(10) нарабатываются диоксид серы и радикал CS. Их количественное соотношение зависит от режима облучения смеси. В наносекундном режиме облучения с высокой плотностью тока пучка более интенсивно протекают реакции образования SO₂, тогда как в микросекундном режиме с малой плотностью тока в основном нарабатываются радикалы CS. Процесс полимеризации таких радикалов приводит к появлению конденсированных фаз в твердом и жидком состоянии.

Список литературы

- [1] Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 6. С. 503–504.
- [2] Ельчанинов А.С., Котов А.С., Шпак В.Г. и др. // Электронная техника. Серия 4. 1987. В. 2. С. 33–37.
- [3] Ефремов А.М., Ковальчук Б.М., Крейнделъ Ю.Е. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1987. № 1. С. 167–169.
- [4] Елецкий А.В. Химические лазеры // Химия плазмы. В. 1. Под ред. Смирнова Б.М. М.: Атомиздат. 1974. С. 67–119.
- [5] Бронфин Б., Джеффферс В. // Химические лазеры. М.: Мир, 1980. С. 703. (Handbook of chemical lasers. Ed. by R.W.F. Gross, J.F.Bott. New York–London–Sydney–Toronto: A Wiley-interscience publication John-Wiley & Sons, 1976).
- [6] Смирнов Б.М. Отрицательные ионы. М.: Атомиздат. 1978. 176 с.
- [7] Мессе Г. Отрицательные ионы. М.: Мир. 1979. 754 с.