

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  $\mu$ s соответственно.

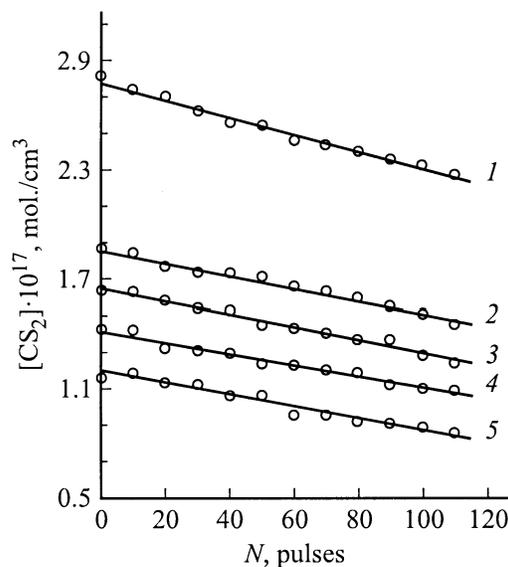
Токсичные примеси сероуглерода  $CS_2$  в больших количествах присутствуют в газообразных отходах ряда производств, в частности при производстве вискозы. Одним из методов снижения содержания сероуглерода в вентиляционных промышленных газах является их обработка импульсными электронными пучками. В работе [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/cm<sup>2</sup>, длительностью импульса на полувысоте 3 ns и частотой следования импульсов до 10 s<sup>-1</sup>. Облучению подвергался объем 10 cm<sup>3</sup>. При возбуждении смеси наносекундным пучком за один импульс в газ вводилась энергия 3 · 10<sup>-4</sup> J/cm<sup>3</sup>. В другой установке использовался ускоритель электронов с плазменным катодом, аналогичный [3], генерирующий радиально расходящийся пучок с параметрами: сечение пучка 1.44 m<sup>2</sup>, энергия электронов 300 keV, ток пучка за выводной фольгой 10 A, длительность импульса на полувысоте 48  $\mu$ s. Облучаемый объем составлял 170 l. Энергия, вводимая в газ от микросекундного пучка электронов, составляла величину  $\sim 10^{-4}$  J/cm<sup>3</sup>.

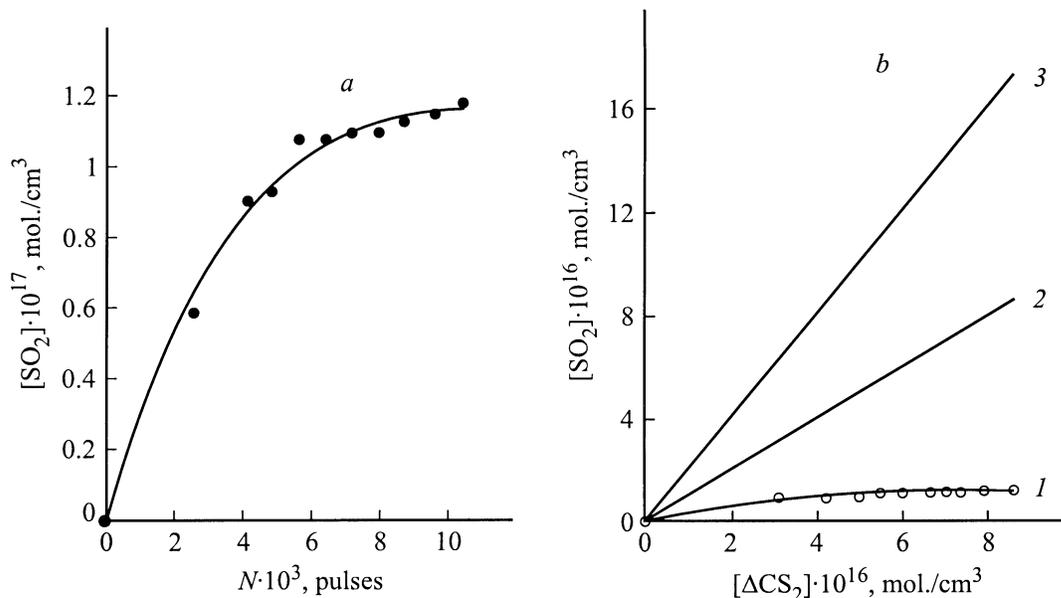
Исследовались модельные газовые смеси с различным содержанием компонент: азот N<sub>2</sub> от 89 до 99%, кислород O<sub>2</sub> от 0.1 до 10% и сероуглерод CS<sub>2</sub> до 1%. Смеси готовились в специальном смесителе, внутри которого был установлен вентилятор, обеспечивающий принудительное перемешивание 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<sup>-3</sup> в микросекундном режиме требуется около 100 импульсов, что соответствует введенной в газ энергии  $\sim 10^{-2}$  J/cm<sup>3</sup>, а для наносекундного режима количество импульсов увеличивается до  $6 \cdot 10^3$  при введенной энергии, равной 9 J/cm<sup>3</sup>.



**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.



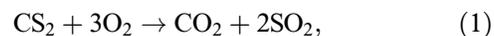
**Рис. 2.** Изменение концентрации  $\text{SO}_2$  в наносекундном режиме облучения в зависимости от количества импульсов облучения (*a*) и в зависимости от концентрации удаленных молекул сероуглерода  $\Delta[\text{CS}_2]$  (*b*) для смеси  $\text{N}_2:\text{O}_2:\text{CS}_2 = 89:10:1$ .

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  $\text{CS}_2$  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  $\text{CS}_2$  кроме конденсированных фаз в следовых количествах обнаружено присутствие  $\text{SO}_2$ .

Основным продуктом в наносекундном режиме облучения модельных газовых смесей зафиксирован диоксид серы  $\text{SO}_2$  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  $\text{CS}_2$  с образованием  $\text{SO}_2$ . Из рис. 2, *a* видно, что по мере

уменьшения содержания  $\text{CS}_2$  в наносекундном режиме концентрация диоксида серы увеличивается, однако эта зависимость не является линейной от числа импульсов облучения.

При достаточном количестве кислорода полное окисление  $\text{CS}_2$  описывается реакцией



а при недостатке кислорода протекает реакция неполного окисления

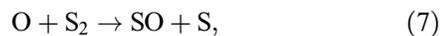
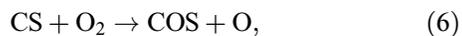
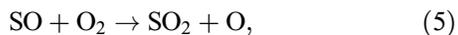
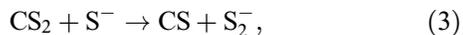


с образованием радикала  $\text{CS}$ . Из стехиометрического соотношения сероуглерода и диоксида серы как продукта окисления для обеих реакций видно, что при окислении одинакового количества  $\text{CS}_2$  по реакции (1)  $\text{SO}_2$  образуется в 2 раза больше, чем по реакции (2).

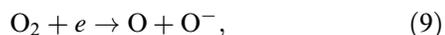
На рис. 2, *b* (кривая 3) приведена зависимость концентрации диоксида серы от количества удаленных из модельной смеси молекул сероуглерода  $\Delta[\text{CS}_2]$  в режиме облучения смеси наносекундным пучком. Видно, что с ростом  $\Delta[\text{CS}_2]$  концентрация молекул диоксида серы увеличивается, а затем стабилизируется примерно на одном уровне. Экспериментальная зависимость изменения концентрации  $\text{SO}_2$  от количества импульсов при разложении  $\text{CS}_2$  (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  $\text{CS}_2$ , который может быть аналогичным цепному механизму сгорания

CS<sub>2</sub> в кислороде [4,5]. Основными его реакциями являются следующие:



Подобный механизм окисления идет интенсивно при избытке атомарного кислорода [4]. Инициирование процесса окисления CS<sub>2</sub>, а также увеличение концентрации атомарного кислорода и ионов O<sup>-</sup> и S<sup>-</sup> 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 O<sub>2</sub> при прямом электронном ударе и реакции молекулярного кислорода в столкновениях с метастабильными молекулами азота N<sub>2</sub>(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 SO<sub>2</sub>, 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., Джефферс 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.