

04.1

Электроотрицательные добавки как способ повышения эффективности использования тока разряда при конверсии летучих органических соединений

© Д.Л. Кузнецов^{1,2}, И.Е. Филатов¹, В.В. Уварин¹¹ Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: kdl@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 11 июня 2019 г.

В окончательной редакции 28 октября 2019 г.

Принято к публикации 29 октября 2019 г.

Исследовано влияние электроотрицательных добавок на процессы конверсии токсичных примесей в плазме воздушных смесей. На примере конверсии трихлорэтилена (C_2HCl_3) в воздухе под действием импульсного коронного разряда наносекундной длительности показано, что добавление в смесь тетрахлорметана (CCl_4) приводит не только к снижению тока разряда, но и к повышению энергетической эффективности конверсии. Проведен анализ процессов в различных областях коронного разряда.

Ключевые слова: импульсный коронный разряд, конверсия, электроотрицательные добавки, прилипание электронов.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.03.48984.17923

Процессы прилипания электронов к электроотрицательным молекулам воздушных смесей оказывают существенное влияние на свойства плазмы и на процессы, протекающие в ней. Электроотрицательными компонентами таких смесей являются кислород и некоторые токсичные примеси (SO_2 , CS_2 и др.). Процессы прилипания снижают концентрацию плазменных электронов, что приводит к снижению разрядного тока. Отрицательные ионы могут участвовать в процессах конверсии токсичной примеси, как в случае удаления диоксида серы [1], а могут не участвовать в конверсии, как в случае разложения сероуглерода [2]. Известно, что процессы прилипания к молекулам одного типа могут приводить к образованию различных отрицательных ионов [3]. Добавление в газовые смеси хлор- и фторсодержащих молекул с наибольшими значениями энергии сродства к электрону приводит к заметным изменениям свойств разрядов и плазмы [4,5].

Анализ результатов экспериментов по конверсии непредельных летучих органических соединений (ЛОС) в разрядной плазме показывает, что конверсия инициируется электронами с энергиями, достаточными для активации двойных химических связей. Поэтому степень конверсии соединения должна находиться в прямой зависимости от количества электронов в плазме. При добавлении в смесь электроотрицательного вещества можно ожидать, что в разрядной плазме снизится концентрация электронов, а это приведет к снижению тока разряда и одновременно к пропорциональному снижению степени конверсии непредельного ЛОС, т.е. кривая в координатах концентрация ЛОС–количество разрядных импульсов для смеси с добавкой должна иметь меньший наклон, а кривая в координатах концентрация ЛОС–удельный энерговыход должна остаться практически неиз-

менной. Иными словами, электроотрицательные добавки не должны приводить к изменению энергетической эффективности конверсии непредельных ЛОС. Однако эксперименты по конверсии ЛОС в плазме импульсного коронного разряда не подтверждают приведенные выше выводы. Так, при конверсии перхлорэтилена (C_2Cl_4) электроотрицательные добавки приводят к повышению энергетической эффективности конверсии [6]. Для объяснения противоречия необходимы дополнительные эксперименты по конверсии другого непредельного ЛОС. В качестве токсичного компонента был выбран трихлорэтилен (C_2HCl_3), а в качестве электроотрицательной добавки — тетрахлорметан (CCl_4). Задача настоящей работы заключается в исследовании влияния добавки CCl_4 на конверсию C_2HCl_3 в плазме импульсного коронного разряда и объяснении полученных результатов.

Для проведения экспериментов использовалась установка, устройство которой описано в [2,6]. Импульсный коронный разряд зажигался между стальным цилиндром (диаметр 88 мм, длина 56 см) и стальной проволокой диаметром 0.24 мм, расположенной на оси цилиндра. Проволока играла роль высоковольтного катода, а цилиндр — заземленного анода. Разряд формировался в воздушных смесях атмосферного давления, содержащих примесь C_2HCl_3 . Осциллограммы напряжения, тока разряда и энерговыхода в смесь без добавки и с добавкой CCl_4 приведены на рис. 1. Форма импульса тока объясняется наличием в нем двух составляющих: собственно тока разряда и тока затухающих колебаний в LC-контуре, образованном конструктивной индуктивностью и емкостью разрядной камеры. В обеих смесях происходят процессы прилипания электронов к трихлорэтилену, что приводит к снижению тока разряда и энерговыхода на ~20% по сравнению с разрядом в

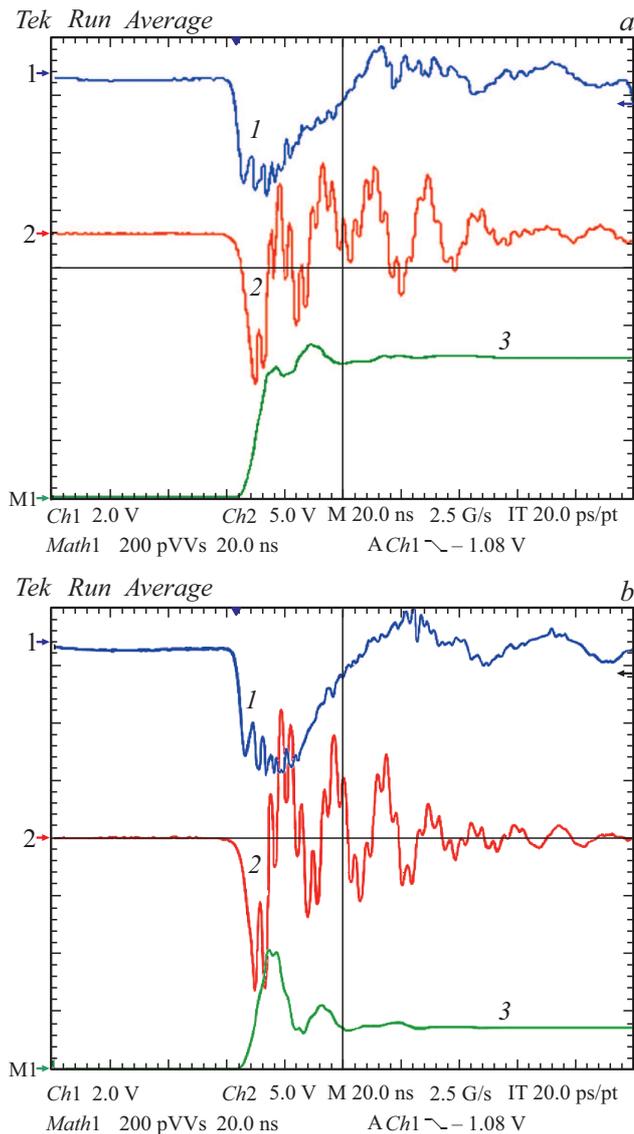


Рис. 1. Осциллограммы напряжения (1), тока в разрядном промежутке (2) и энерговклада в газовую смесь (3) за один импульс разряда в воздухе атмосферного давления с примесью 1000 ppm C₂HCl₃ (a) и с дополнительной добавкой 5000 ppm CCl₄ (b). Масштаб по вертикали — 75 kV/cell (1), 270 A/cell (2), 0.2 J/cell (3); по горизонтали — 20 ns/cell.

чистом воздухе. Добавление CCl₄ существенно изменяет параметры разряда. Осциллограмма тока становится более симметричной относительно горизонтальной оси, что свидетельствует о существенном уменьшении собственно разрядной компоненты тока. Как следствие, наблюдается снижение энерговклада более чем в 3 раза (с 0.5 до 0.15 J).

Результаты экспериментов по конверсии C₂HCl₃ представлены на рис. 2. Видно, что добавки CCl₄ приводят к более резкому снижению концентрации C₂HCl₃, т.е. помимо снижения энерговклада наблюдается повышение энергетической эффективности конверсии. При построении этих зависимостей в координа-

тах концентрация—число разрядных импульсов выяснилось, что добавление CCl₄ не только не снижает степень конверсии трихлорэтилена, но и приводит к некоторому (около 10%) ее повышению. Таким образом, как и в случае конверсии перхлорэтилена, энергетическая эффективность конверсии увеличивается.

На рис. 3, a показаны области импульсного коронного разряда в конфигурации проволока—цилиндр. Напряженность электрического поля $E(r)$ в промежутке равна

$$E(r) = [U / \ln(R_2/R_1)][1/r], \quad (1)$$

где U — напряжение между катодом и анодом, R_1 — радиус проволоки, R_2 — радиус цилиндра, r — расстояние от оси цилиндра. Это позволяет выделить в разрядном промежутке три области: I — область сильного поля ($r < 5$ mm, $E > 50$ kV/cm); II — область умеренного поля ($5 < r < 20$ mm, $12.5 < E < 50$ kV/cm); III — область слабого поля ($20 < r < 44$ mm, $5.8 < E < 12.5$ kV/cm). На рис. 3, b показана зависимость приведенной напряженности электрического поля E/n (n — концентрация газа) от расстояния r (кривая 3). Известно, что параметр E/n определяет температуру электронов. Оценку температуры электронов можно выполнить по эмпирическим формулам (см., например, [7]), путем оптических измерений [8] и т.д., причем полученные оценки могут существенно различаться. Нами использованы оценки, выполненные авторами работы [9] для отрицательной короны в воздухе при конфигурации электродов провод—цилиндр. На основе этих оценок построена зависимость температуры электронов T_e от расстояния r (рис. 3, b, кривая 4). Видно, что в области сильного поля $T_e \geq 6$ eV, в области умеренного — $1 \leq T_e < 6$ eV, в области слабого — $T_e < 1$ eV.

Сначала рассмотрим процессы в газе без электроотрицательных компонентов, например в чистом азоте.

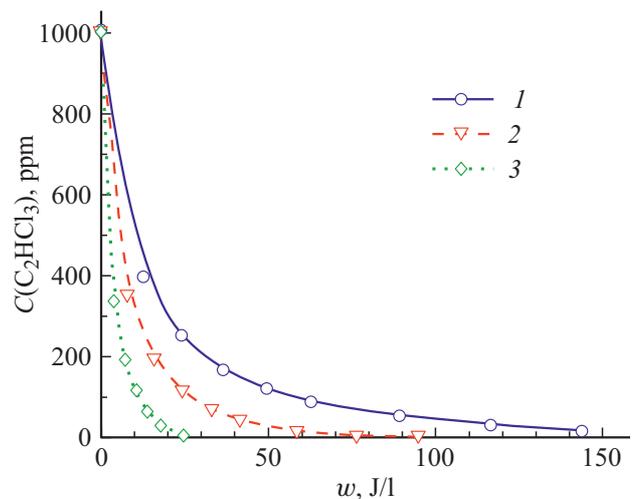


Рис. 2. Зависимости концентрации трихлорэтилена $C(C_2HCl_3)$ от удельного энерговклада w в газовую смесь. 1 — начальный состав смеси 1000 ppm C₂HCl₃ в воздухе атмосферного давления, 2 и 3 — с добавлением 1000 и 5000 ppm CCl₄ соответственно.

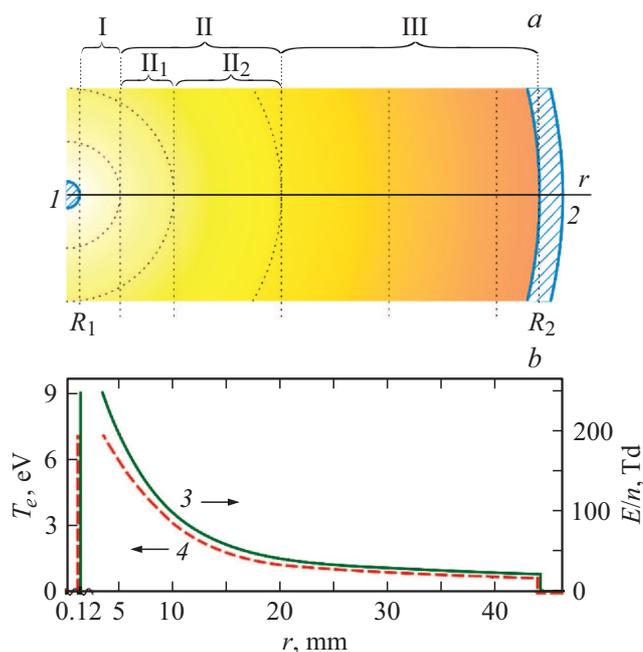


Рис. 3. *a* — области импульсного коронного разряда, формируемого между проволочным катодом (1) и цилиндрическим анодом (2); *b* — зависимости приведенной напряженности электрического поля E/n (3) и температуры электронов T_e (4) от расстояния r от оси цилиндра.

Поскольку сечение ионизации электронами максимально при энергии электронов ~ 100 eV [10], процессы ударной ионизации возможны только в области сильного поля. Кроме того, электроны в области I способны производить диссоциацию и электронное возбуждение молекул. В области II температура электронов позволяет им участвовать лишь в двух основных процессах — электронном и колебательном возбуждении молекул, причем эту область можно разделить на две подобласти: II₁, в которой возможны оба процесса, и II₂, в которой осуществляется лишь колебательное возбуждение молекул. В области III преобладают упругие столкновения с молекулами и дрейф электронов к аноду.

Электроотрицательные компоненты, например кислород в воздухе, изменяют ситуацию везде, кроме области I. В этой области сечение прилипания электронов минимально и прилипание практически отсутствует. Происходит ударная ионизация, диссоциация и электронное возбуждение азота и кислорода. В области II₁ к перечисленным выше процессам добавляется диссоциативное прилипание, а в областях II₂ и III — трехчастичное прилипание электронов к кислороду.

Поскольку практически все электроны рождаются в области I, а процессы прилипания здесь не происходят, средняя концентрация электронов в этой области не зависит от наличия электроотрицательных компонентов и может быть оценена по осциллограммам тока в чистом азоте как $n_e \approx 10^{12}$ cm⁻³.

Процессы прилипания электронов к тетрахлометану имеют ряд особенностей. Во-первых, прилипание элект-

рона к CCl₄ приводит к диссоциации молекулы. Так, при малых значениях T_e формируются ионы Cl⁻, Cl₂⁻, CCl₂⁻, CCl₃⁻, а при $T_e > 3-6$ eV эффективность прилипания резко снижается [5]. Во-вторых, характерные времена прилипания электронов к CCl₄ — единицы наносекунд, т.е. в течение действия импульса разряда прилипание успевает произойти в полном объеме. В-третьих, молекула CCl₄ имеет высокую константу скорости прилипания: $k_a(\text{CCl}_4) = 2.4 \cdot 10^{-7}$ cm³/s. На основе этого можно сделать следующие оценки. При зажигании разряда в смеси воздуха с 1000 ppm C₂HCl₃ $\sim 27\%$ электронов плазмы прилипает к молекулам трихлорэтилена, причем процессы прилипания происходят только в областях умеренного и слабого поля, а средняя концентрация отрицательных ионов составляет $n_- \approx 3.7 \cdot 10^9$ cm⁻³. При добавлении в смесь 5000 ppm CCl₄ $\sim 79\%$ электронов прилипает к электроотрицательным молекулам (27% к C₂HCl₃, 52% к CCl₄), при этом процессы прилипания также происходят только в областях II и III, а средняя концентрация всех отрицательных ионов достигает $n_- \approx 1.1 \cdot 10^{10}$ cm⁻³.

Итак, конверсия непредельных хлорсодержащих ЛОС инициируется только в области сильного поля, в которой не происходят процессы прилипания электронов. Прилипание электронов в областях умеренного и слабого поля снижает ток разряда и энерговыход в газовую смесь за счет снижения концентрации электронов, не участвующих в конверсии ЛОС, при этом процессы конверсии в области сильного поля не тормозятся, а энергетическая эффективность конверсии повышается.

Следует отметить, что в процессе конверсии токсичных хлорсодержащих ЛОС под действием импульсного коронного разряда могут образовываться различные токсичные соединения, в том числе фосген. Поэтому при разработке систем очистки нужно предусмотреть дополнительные стадии удаления токсичных продуктов конверсии, а также электроотрицательных добавок. Однако этот вопрос не является предметом рассмотрения в настоящей работе и будет решаться в ходе дальнейших исследований.

Таким образом, введение в смесь электроотрицательных хлорсодержащих добавок можно рассматривать как способ повышения энергетической эффективности конверсии некоторых непредельных ЛОС под действием импульсного коронного разряда. Это повышение достигается за счет пространственного разделения процессов конверсии и прилипания электронов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-08-01212а).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Novoselov Y.N., Mesyats G.A., Kuznetsov D.L.* // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2001. V. 34. N 8. P. 1248–1255.
DOI: 10.1088/0022-3727/34/8/316
- [2] *Kuznetsov D.L., Filatov I.E., Uvarin V.V.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 2019. V. 47. N 3. P. 1572–1582.
DOI: 10.1109/TPS.2019.2898100
- [3] *Krishnakumar E., Nagesha K.* // J. Phys. B. 1992. V. 25. N 7. P. 1645–1660. DOI: 10.1088/0953-4075/25/7/032
- [4] *Khvostenko O.G., Lukin V.G., Tuimedov G.M., Khatymova L.Z., Kinzyabulatov R.R., Tseplin E.E.* // J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. 2015. V. 199. P. 1–9.
DOI: 10.1016/J.ELSPEC.2014.12.010
- [5] *Braun M., Marienfeld S., Ruf M.W., Hotop H.* // J. Phys. B. 2009. V. 42. N 12. P. 125202.
DOI: 10.1088/0953-4075/42/12/125202
- [6] *Филатов И.Е., Уварин В.В., Кузнецов Д.Л.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 24. С. 104–110.
DOI: 10.21883/PJTF.2017.24.45348.16857
- [7] *Townsend J.S., Bailey V.A.* // Phil. Mag. 1921. V. 42. P. 873–891. DOI: 10.1080/14786442108633831
- [8] *Сорокин Д.А., Ломаев М.И., Банюкина Т.И., Тарасенко В.Ф.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 8. С. 13–20.
- [9] *Chen J., Davidson J.H.* // Plasma Chem. Plasma Proc. 2003. V. 23. N 1. P. 83–102. DOI: 10.1023/A:1022468803203
- [10] *Tian C., Vidal C.R.* // J. Phys. B. 1998. V. 31. N 24. P. 5369–5381. DOI: 10.1088/0953-4075/31/24/018