

Очистка благородных газов от газообразных примесей с помощью импульсного коронного разряда

Понизовский А.З.¹, Гостеев¹ С.Г., Морозов¹ А.Н., Маевский¹ В.А., Шведчиков А.П.²
Белевцев А.А.³

¹ФГУП ММПП «Салют» г. Москва

²ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН г. Москва

³ИТЭС ОИВТ РАН г. Москва

Аннотация

Представлены результаты экспериментальных исследований очистки аргона и гелия от диоксида серы, аммиака, хлористого углерода, толуола и фенола с помощью наносекундного импульсного коронного разряда (ИКР) на установке, включавшей частотный генератор и цилиндрическую реакторную камеру с коаксиальным расположением высоковольтного электрода. Эксперименты проводились в смесях благородных газов, воздуха и примесей, в которых концентрация воздуха менялась от 0 до 100%. Было установлено, что при увеличении концентрации инертных газов в воздухе возрастает степень конверсии примесей в ИКР. При добавлении инертных газов в воздух наблюдается увеличение абсолютного значения озона, которое при 50% ной концентрации инертных газов, оказывается в 1,5-2 раза выше, чем в чистом воздухе. Предложено теоретическое обоснование полученных результатов на основе физики газового разряда.

Введение

В ряде технологических процессов производится выброс в атмосферу инертных газов, содержащих газообразные органические и неорганические примеси, причем непосредственный выброс их в атмосферу требует проведение очистки от примесей. В ряде случаев глубокая очистка позволяет вернуть инертные газы в технологический процесс. Одним из методов очистки инертных газов от газообразных примесей является конверсия последних в аэрозоли под действием импульсного коронного разряда (ИКР), подобно тому, как это реализуется в установках по очистке обычных ветвыбросов [1]. Однако высокая энергия возбуждения и низкая электрическая прочность инертных газов по сравнению с воздухом требует проведение специальных исследований по удалению примесей из инертных газов под действием ИКР.

Такие экспериментальные исследования были проведены при очистке аргона и гелия от серного ангидрида (SO_2), тетрахлорэтана (C_2Cl_4), трихлорэтилена (C_2HCl_3), аммиака (NH_3), толуола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) и фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_3$) в лабораторных и пилотных установках. Кроме того, были исследованы зависимости выхода озона в импульсном коронном разряде от процентного содержания аргона и азота в воздухе.

Методика экспериментов

Эксперименты проводились на модельных смесях, получаемых из инертного газа, воздуха и примесей. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1, а на рис.2 - принципиальная схема импульсного генератора по схеме Фитча (ГИНФ).

Инертный газ и примесь подавались из баллонов 1,2 через вентили 5,6 в камеру смешения 7. Расход газа измерялся ротаметрами 3,4. Далее газовая смесь проходила через кювету анализатора 8 в реакторную камеру (РК) 9. Из РК газ через кювету 10 выбрасывался в вентиляцию. РК состояла из заземленного корпуса 9а и высоковольтного проволочного электрода 9б, закрепленного коаксиально корпусу на двух торцевых изоляторах. На электрод подавались импульсы напряжения от генератора 11, который заряжался с помощью регулируемого источника высокого напряжения 12.

Анализ газовых смесей, собираемых в кюветах, проводился периодически на спектрофотометре «Srescord 20». При экспериментах на пилотной установке анализ газа на наличие органических примесей производился с помощью фотоионизационного газоанализатора «Колион –1» в режиме непрерывного отбора пробы на выходе установки.

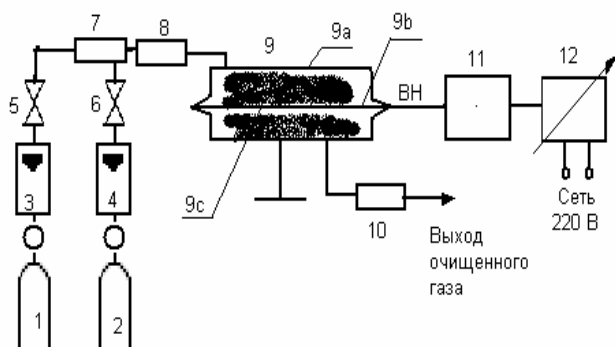


Рис.1

Схема экспериментальной установки (Расшифровка элементов в тексте)

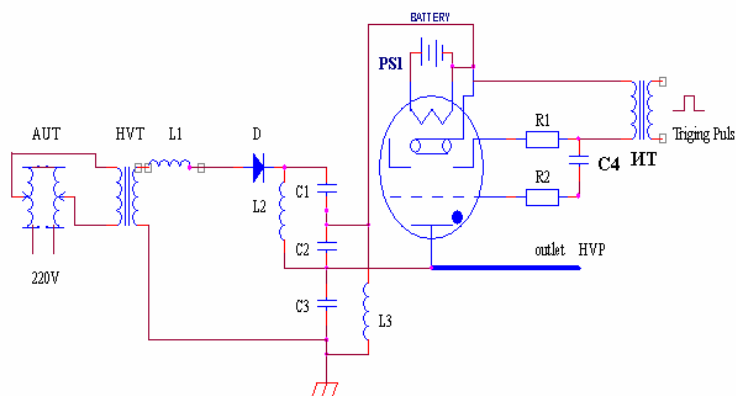


Рис.2

Принципиальная схема высоковольтного импульсного генератора пилотной установки (Расшифровка элементов в тексте)

ГИНФ состоит из тиратрона PS1, конденсаторов C1-C3, зарядных индуктивностей L1-L3, высоковольтного НVT и регулировочного АУТ трансформаторов, выпрямительного диода D и схемы управления запуском тиратрона ИТ, R1, R2, C4.

Принцип действия установки и лабораторный вариант генератора описаны в [2]. При использовании трехступенчатого ГИНФ импульсное напряжение (HVP) накладывалось на постоянную составляющую, равную величине зарядного напряжения U_3 , причем соотношение значений постоянного и амплитудного импульсного напряжений $U_{имп}$ равно 1/3 ($U_{имп}=3 U_3$). При закоротке конденсатора C_3 $U_{имп}=2 U_3$ без постоянной составляющей.

Основные параметры лабораторной и пилотной установок даны в таблице 1.

Таблица 1 Основные параметры лабораторной и пилотной установок

Наименование параметра		Размерность	Значение	
			Лабор.	Пилот.
Количество ступеней			2,3	3
Высокое напряжение	Постоянное U_3	кВ	2-25	5-35
	Импульсное		4-75	15-105
Длина фронта импульса		нс	40	60
Длительность импульса		нс	70	120
Макс. ток генератора в импульсе		А	120	400
Частота следования импульсов		Гц	1-50	50,400
Максимальная мощность коронного импульсного разряда		МВт	5	20
Внедряемая в газ энергия за импульс		Дж	0,4	1
Реакторная камера	Диам. внутренний	мм	30	0
	Длина	мм	400	1000
Диаметр коронирующего электрода		мм	1	1,5

Результаты экспериментов

Типичная осциллограмма импульса напряжения на РК, суммарного стримерного тока и внедряемой в газ мощности представлена на рис.3. За импульс, длительностью 100 нс при средней мощности 20 МВт в газ внедряется энергия порядка 1 Дж.

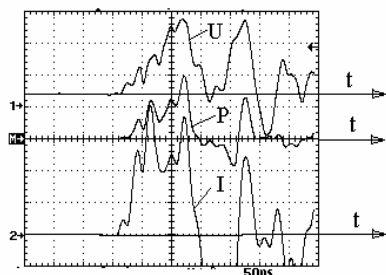


Рис.3. Типичная осциллограмма напряжения на РК U , импульсного тока I и внедряемой в газ мощности P
 Масштаб $U=15\text{кВ/см}$ $I=100\text{А/см}$ $P = 10\text{МВт/см}$ $t=50\text{нс/см}$

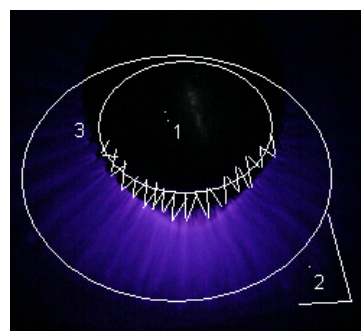


Рис.4. Фотография импульсной короны с торца реакторной камеры
 Частота следования импульсов 400 Гц
 Время экспозиции 50 мс
 1-внутренний электрод
 2-внешний электрод
 3 – зона импульсной короны

Межэлектродное пространство РК практически полностью заполнялось многочисленными стримерами. По оценкам [3] в РК с проволочным электродом линейная плотность генерации стримеров составляет 150-200 вспышек на один погонной метр. В качестве иллюстрации на рис.4. представлена фотография ИКР, полученная с торца РК с многоостийным коронирующим электродом.

На рис.5 представлена зависимость степени конверсии толуола $C_{\text{тол}}$ от частоты импульсов при различных концентрациях воздуха ξ_{air} в аргоно-воздушной смеси. Можно видеть, что при постоянной внедряемой в газ энергии, значение $C_{\text{тол}}$ достигает максимума при содержании воздуха в смеси $\xi_{\text{air}} \approx 2\%$, причем минимальное значение $C_{\text{тол}}$ имеет место в чистом воздухе. Аналогичный результат был получен для конверсии фенола и аммиака в воздушно-аргоновой смеси. (рис.6). Вместе с тем конверсия C_2Cl_4 , C_2HCl_3 и SO_2 наиболее интенсивно происходит в атмосфере чистых инертных газов (рис.7,8).

На рис. 9 представлены зависимости выхода озона в смесях аргона и азота с воздухом. Можно видеть, что при разбавлении воздуха инертными газами вначале происходит абсолютное увеличение выхода озона, причем при разбавлении аргоном и гелием выход озона увеличивается до 20%, несмотря на 70%^{нос} снижение кислорода в смеси.

Рис.5. Зависимости степени конверсии толуола от частоты импульсов при различном содержании воздуха в аргоне
Лабораторная установка, $U_3=30$ кВ,
 $U_{\text{имп}}=60$ кВ, скорость протока $w=0,5$ л/м
Исходная концентрация толуола
 $C_{\text{исх}}=720$ ppm.

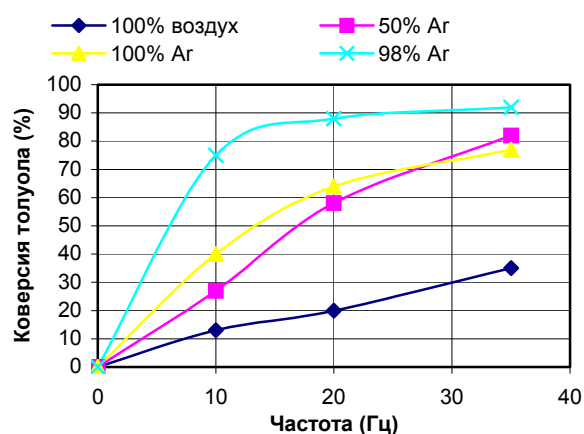


Рис.6. Зависимости степени конверсии толуола (1), фенола (2) и аммиака (3) от содержания воздуха в аргоне

1 – лабораторная установка, $f=35$ Гц
 остальные параметры соответствуют рис.5
 2 –пилотная установка, $U_3=30$ кВ,
 $U_{имп}=90$ кВ, $f=400$ Гц, $w=30$ л/м 240 ppm.
 3- лабораторная установка, $f=20$ Гц $U_3=30$ кВ, $U_{имп}=60$ кВ, $w=0,5$ л/м $C_{исх}$ - 720 ppm

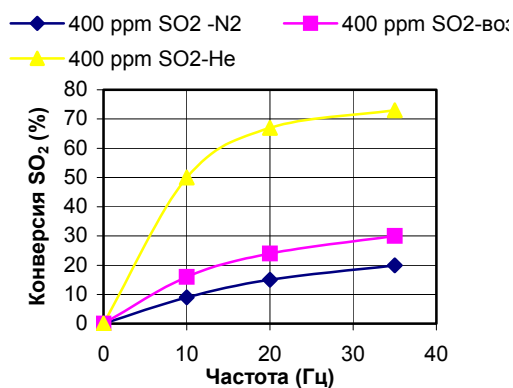
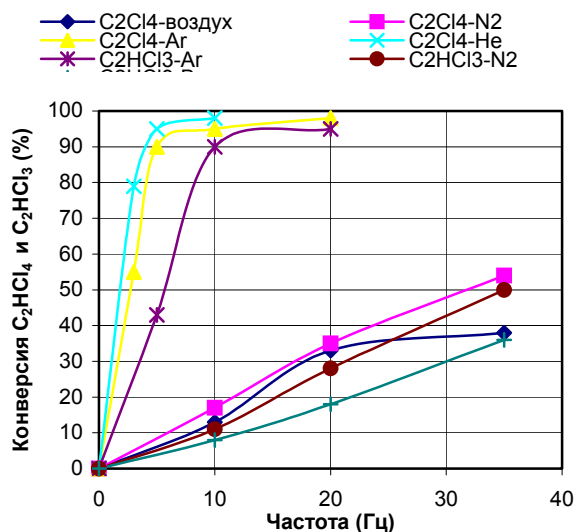
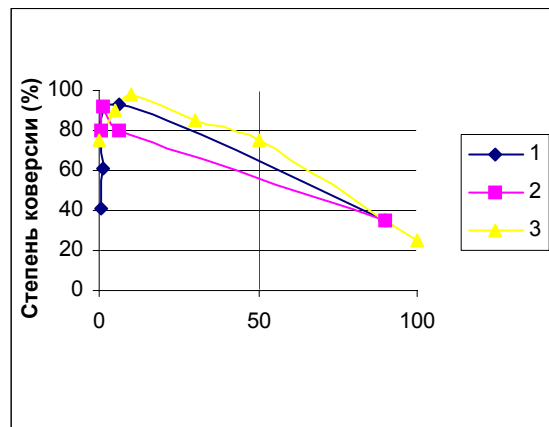


Рис.7. Зависимость конверсии C_2Cl_4 и C_2HCl_3 в различных средах от частоты следования импульсов

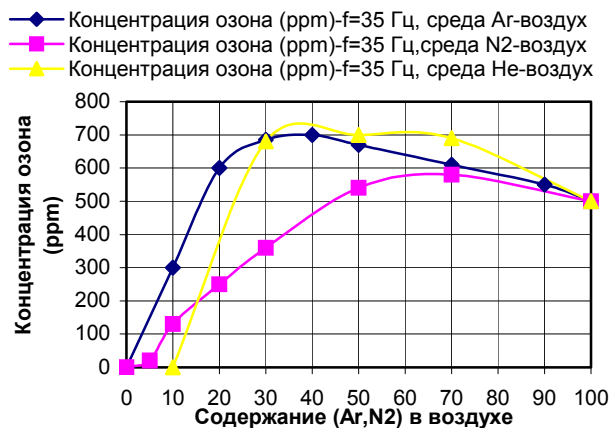
Лабораторная установка $U_3=30$ кВ,
 $U_{имп}=60$ кВ, скорость протока $w=0,5$ л/м
 $C_{исх} C_2Cl_4=160$ ppm. $C_{исх} C_2HCl_3=230$ ppm

Рис.8.Зависимость конверсии SO_2 в различных средах от частоты следования импульсов

Лабораторная установка $U_3=30$ кВ, $U_{имп}=60$ кВ, скорость протока $w=0,5$ л/м $C_{исх} SO_2 = 400$ ppm.

Рис.9.Зависимость выхода озона в ИКР от концентрации воздуха в аргоне, гелии и азоте.

Лабораторная установка
 $U_3=30$ кВ, $U_{имп}=60$ кВ, $w=0,5$ л/м



Обсуждение результатов

Разрушение молекул примесей в исследуемых смесях воздуха с инертными газами и азотом осуществляется в результате диссоциации (ионизации) этих молекул электронным ударом и/или их взаимодействия с образующимися в смесях активными радикалами в основных и возбужденных электронных и колебательных состояниях, инициирующих цепь последующих плазмохимических реакций. Концентрации всех радикалов прямо или косвенно зависят от характерной приведенной напряженности электрического поля E/p в объеме газа, где преимущественно происходит конверсия примесей (p – давление газа). С учетом сказанного суммарная скорость S разрушения примеси под действием ИКР может быть представлена в виде:

$$S = \sum_j k_{dj}(E/p, \xi_{air}) n_e N_{adm} + \sum_i k_{Ri} N_{Ri}(E/p, \xi_{air}) N_{adm} \quad (1)$$

Здесь первый член описывает развал молекул примеси электронным ударом; $k_{dj}(E/p, \xi_{air})$ -константа скорости диссоциации (ионизации) по j -му каналу, n_e и N_{adm} - концентрации, соответственно, электронов и примеси. ξ_{air} - процентное содержание воздуха в смеси. Второй член описывает разрушение примеси образующимися в буферном газе активными радикалами; $N_{Ri}(E/p, \xi_{air})$ -концентрация i -го радикала, k_{Ri} - соответствующая константа реакции. Формально сюда же можно отнести и процессы взаимодействия молекул примеси с метастабильными атомами инертных газов, включая эффект Пеннинга, хотя сами метастабильные атомы генерируются электронным ударом.

При уровнях примеси $\sim (200-500)$ ppm и характерных значениях $E/p \sim (10-30)$ В/см·тор энергетический спектр электронов определяется в основном их столкновениями с компонентами буферного газа. В чистых инертных газах (He, Ar) в указанном диапазоне значений E/p достигаются высокие средние энергии электронов $\langle \varepsilon \rangle \sim 8-10$ эВ, сечения этих процессов в различных газах имеют максимальные значения от нескольких десятых до нескольких единиц 10^{-16} см² [3, 4], а значения $k_{dj}(E/p, 0) \sim 10^{-10}-10^{-9}$ см³/с. Эффективность процессов развала молекул примеси при столкновении с метастабильными атомами инертных газов можно оценить сверху, считая, что этот процесс является единственным каналом гибели атомарных метастабилей и, что его скорость, таким образом, равна скорости возбуждения атома на метастабильный уровень. Согласно данным [5, 6] при указанных значениях E/p соответствующие константы возбуждения в He и Ar $\sim 10^{-11}$ см³/с. Следовательно, в рассматриваемых условиях в чистых инертных газах преобладает процесс разрушения примеси прямым электронным ударом,

скорость которого дается первым слагаемым в правой части соотношения (1). Учитывая, кроме того, высокий уровень средней энергии электронов $\langle \varepsilon \rangle$, практически полной конверсии примесей следует ожидать уже при незначительной частоте повторения импульсов. Это подтверждается представленными на рисунках 7 и 8 результатами по конверсии C_2Cl_3 в Ar, C_2Cl_4 в Ar и He и SO_2 в He.

В молекулярных буферных газах (азоте и воздухе) при указанных выше характерных значениях E/p средняя энергия электронов $\langle \varepsilon \rangle \sim 1$ эВ. В результате процессы разрушения молекул примеси электронным ударом становятся мало эффективными, поскольку их интенсивность существенно ниже, чем при тех же E/p в чистых инертных газах. В этом случае основную роль, по-видимому, играют механизмы конверсии примеси с участием нарабатываемых в буферном газе активных радикалов. При этом скорость конверсии определяется в основном вторым членом соотношения (1). Однако, энергетические пороги образования исходных радикалов лежат значительно выше 1 эВ. Поэтому скорости генерации этих радикалов, а вместе с ними и величина S сравнительно невелики. Именно этим, скорее всего, можно объяснить тот факт, что кривые конверсии C_2Cl_3 , C_2Cl_4 и SO_2 в молекулярных буферных газах, показанные на рисунках 7 и 8 идут существенно ниже аналогичных кривых в чистых инертных газах. Тот факт, что степень конверсии сильно растет с увеличением частоты следования импульсов напряжения f , служит дополнительным доводом в пользу решающего вклада активных радикалов в процесс развала молекул примеси, поскольку в рассматриваемых экспериментальных условиях уровень наработки радикалов тем выше, чем больше величина f .

При изменении процентного содержания воздуха ξ_{air} в смесях воздуха с инертными газами наблюдается немонотонное изменение степени конверсии $C(\xi_{air})$ в зависимости от ξ_{air} . На рисунках 5 и 6 эта особенность демонстрируется на примере аргоно-воздушной смеси и примесей толуола, фенола и аммиака. Причина заключается в следующем. При $\xi_{air} = 0$ молекулы примеси разрушаются исключительно электронным ударом, скорость процесса S определяется первым слагаемым в правой части соотношения (1). При разбавлении аргона воздухом появляется и начинает увеличиваться вклад в величину S второго слагаемого, обусловленного развалом примеси нарабатываемыми в стандартном воздухе активными радикалами. Например, в случае толуола это, в основном, окисел OH [7]. Пока значения ξ_{air} малы, влиянием столкновений электронов с молекулами воздуха на энергетический спектр электронов можно пренебречь. Поэтому концентрации исходных активных радикалов увеличиваются прямо пропорционально ξ_{air} , приводя, тем самым, к росту второго слагаемого в (1) и суммарной

скорости конверсии S в целом. В итоге степень конверсии $C(\xi_{air})$ является растущей функцией при малых относительных концентрациях воздуха в смеси ξ_{air} . По мере увеличения ξ_{air} доля высокоэнергетичных электронов уменьшается вследствие возрастающей роли неупругих потерь энергии электронов при их столкновениях с молекулами воздуха. Это приводит к уменьшению обоих слагаемых в (1), обусловленному резким падением констант скоростей разрушения примеси и наработки первичных активных радикалов электронным ударом. В результате с увеличением ξ_{air} степень конверсии $C(\xi_{air})$ проходит через максимум и начинает падать. Подобное поведение зависимости $C(\xi_{air})$ в смесях воздуха с инертными газами носит общий характер, состав смеси и род примеси определяют лишь значения ξ_{air}^{max} и $C(\xi_{air}^{max})$, отвечающие максимальной степени конверсии.

Изложенные выше соображения применимы и в тех случаях, когда речь идет не о разрушении примеси, а о генерации свободных радикалов, что должно сказаться на выходе озона в импульсном коронном разряде. Известно, что центральную роль в процессе образования озона играет атомарный кислород O , который возникает в результате диссоциации молекул кислорода электронным ударом и метастабильными молекулами азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, которые, в свою очередь, генерируются прямым электронным ударом из основного состояния молекулы азота. Зависимость концентрации озона от величины ξ_{air} в смесях воздуха с аргоном носит тот же характер, что и кривые на рис.6 в силу указанных выше. Если, в отличие от аргона, буферным газом является азот, то концентрация озона с увеличением ξ_{air} нарастает более медленно, максимум выражен менее ярко, а значение ξ_{air}^{max} сдвинуто в сторону заметно больших концентраций воздуха. Это связано с тем, что при добавлении воздуха в азот, в котором весьма существенны потери энергии электронов на возбуждение собственных колебательных и электронных состояний, влияние столкновений электронов с молекулами воздуха начинает сказываться на функции распределения электронов по энергиям лишь при значительно больших ξ_{air} . Кроме того, в смесях воздуха с азотом, начиная уже с малых значений ξ_{air} , относительно большую роль играет диссоциация кислорода молекулами $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, что также снижает влияние добавок воздуха.

Литература

1. А.З.Понизовский, Л.З.Понизовский, С.П.Крючков, В.Я.Старобинский, А.П.Шведчиков. Наука-производству. 2002 №3(53) с.22-25

2. А.З.Понизовский, А.А.Абрамов и др. Электротехника №3 1993, стр. 52-58.
3. P.P.M. Blom High Power Pulsed Corona Eindhoven:Technische Universiteit 1997.117 p.
4. Д.И. Словецкий. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. Наука, Москва, .312С., 1980.
5. В.Д. Русанов, А.А. Фридман. Физика химически активной плазмы. Москва, 415С., 1984.
6. . R. Mewe, Physica, V.47, P.373, 1970.
7. . R. Winkler, J. Wilhelm, Beitr. Plasmaphys., Bd.11, S.159, 1971.
8. 7. R. Atkinson, Chem. Rev., V.6, No.1, P.69, 1986.