

Анализ перспектив применения узкополосных источников спонтанного излучения для очистки атмосферного воздуха

К.А.Боярчук, А.В.Карелин, Р.В.Широков

На основе нестационарной кинетической модели смеси $N_2-O_2-H_2O-CO_2-SO_2$ проведены расчеты, демонстрирующие возможности применения узкополосных источников спонтанного излучения для очистки дымовых газов от окислов серы и азота. Рассчитаны зависимости эффективности очистки смеси от мощности источников УФ излучения с различными длинами волн, длительности облучения и температуры смеси. Выявлены и изучены основные механизмы удаления вредных примесей из дымовых газов. Показано, что использование предлагаемых источников приведет к более глубокой очистке вредных выбросов в атмосферу. Наиболее перспективной является $KrCl^$ -лампа ($\lambda = 222$ нм) со средней мощностью не менее 100 Вт.*

Ключевые слова: очистка дымовых газов, фотодиссоциация молекул, эксимерные лампы.

1. Введение

Работа посвящена анализу возможностей интенсификации процессов очистки промышленных дымовых газов от вредных примесей с помощью источников спонтанного излучения. Известно, что выведению из воздушной смеси таких примесей, как NO , NO_2 , SO_2 , H_2S и др., способствует наличие в ней химически активных радикалов OH , HO_2 , O , N . В связи с этим представляется возможным с помощью внешних источников излучения с правильно подобранными параметрами повышать в смеси концентрацию необходимых радикалов.

В данной работе предлагается для эффективной фотодиссоциации присутствующих в смеси молекул H_2O с образованием радикалов OH (энергия диссоциации 5.12 эВ) использовать эксимерные лампы на молекулах $KrCl^*$ (222 нм), ArF^* (192 нм) и Xe_2^* (172 нм), излучение которых способно также напрямую разрушать молекулы SO_2 . Применение такого рода источников для очистки дымовых газов предлагается уже давно [1], однако ни теоретических, ни экспериментальных работ на эту тему, насколько нам известно, не проводилось.

2. Описание модели

Представляемая нестационарная кинетическая модель смеси $N_2-O_2-H_2O-CO_2-SO_2$, разработанная на основе вычислительного комплекса ПЛАЗЕР [2], позволяет наблюдать поведение во времени разных компонентов модельной смеси после воздействия на нее различных источников возбуждения. В настоящее время существует много кинетических моделей, созданных с целью изучения плазмохимии атмосферного воздуха, однако круп-

ных моделей, в которых учитывается большое число компонентов и с помощью которых решается большое число кинетических уравнений, по нашим данным, нет. Как правило, рассматриваются простые смеси: азот-кислород или кислород-вода (см., напр., [3–7]). Кроме того, существующие модели в большинстве своем разрабатывались для единичной теоретической задачи и не тестировались на экспериментальных результатах.

При создании моделей сложных смесей наибольшие трудности вызывают большое число компонентов смеси (т. е. необходимость учитывать огромное число плазмохимических реакций) и интерпретация получаемых результатов расчетов вследствие опять же обилия различных каналов релаксации возбужденной смеси: изменение вида и характеристик источника возбуждения, а также состава смеси приводит к существенному изменению ее основных каналов возбуждения и релаксации. При этом, помимо давно известных каналов релаксации воздушно-подобных смесей, обнаруживаются довольно экзотические плазмохимические процессы релаксации, роль которых в очистке дымовых газов ранее была не известна. Так, при тестировании предлагаемой модели на результатах экспериментов по очистке даже простых смесей релятивистским электронным пучком [8] выявлено заметное влияние ионов и электронов образующейся плазмы на процессы конверсии вредных примесей.

К настоящему времени модель работы [8] представляет собой банк констант более чем 3000 плазмохимических реакций, используемых для моделирования кинетики как атмосферного воздуха Земли, так и всевозможных близких по составу смесей при воздействии (и без ононого) на них жесткого ионизатора (от солнечных лучей до высокоэнергетичных гамма-квантов). Вычислительные возможности комплекса ПЛАЗЕР ограничены, поэтому для каждой конкретной задачи приходится отбирать ограниченное число реакций (не более 1700) для ограниченного числа компонентов (не более 120) возбуждаемой смеси.

В настоящей работе модель дополнена фотохимическими реакциями диссоциации и возбуждения основных

К.А.Боярчук, А.В.Карелин, Р.В.Широков. Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн РАН, Россия, 142190 Троицк, Московская обл.; тел. 334-02-79, e-mail: avkarelin@mail.ru

компонентов рассматриваемой смеси УФ излучением эксимерных ламп: сечения фотодиссоциации в основном взяты из [9, 10] и частично рассчитаны по аналогии с [11]. Поскольку роль электронов и ионов в данной ситуации незначительна, то число рассматриваемых компонентов значительно уменьшено (учитывались молекулы N_2 , H_2O , O_2 , CO_2 , CO , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , N_2O , $N_2^*(A)$, $N_2^*(B)$, $N_2^*(C)$, O_3 , HO_2 , H_2 , OH , H_2O_2 , HNO , HNO_2 , HNO_3 , HNO_4 , $O_3^*(a^1A)$, CH_2O , CHO , CN , SO_2 , SO_3 , SO_4 , SO , H_2S , HS , H_2SO_4 , HSO_3 , SNO_4 , HSO , HSO_4 , HSO_5 , $H_2S_2O_6$, $HSNO_5$, $HSNO_6$, атомы O , N , H , $O^*(^1D)$, $O^*(^1S)$, $N^*(^2D)$, C , S), за счет чего увеличено число реакций между нейтральными и возбужденными компонентами смеси (всего около 500).

3. Результаты расчетов

Проведены расчеты, демонстрирующие возможности предлагаемого метода очистки дымовых газов. Рассматривается цилиндрическая геометрия источников излучения с длиной 1 м и диаметром 3 см.

Объем обрабатываемого лампой газа определялся коэффициентом поглощения рабочего излучения в смеси. Излучение с длиной волны $\lambda = 172$ нм поглощается в основном азотом и парами воды (суммарный коэффициент поглощения излучения k в модельной смеси составляет примерно 12 см^{-1}), с $\lambda = 192$ нм – азотом ($k = 1.5 \text{ см}^{-1}$), с $\lambda = 222$ нм – молекулами SO_2 и NO_2 ($k = 0.03 \text{ см}^{-1}$) [10].

На рис.1,2 приведены зависимости максимальных концентраций радикалов OH , HO_2 и остаточной концентрации молекул SO_2 , а также концентрации молекул NO , NO_2 , HNO_3 и HNO_4 в модельной смеси после облучения ее импульсами излучения ламп в течение 100 с (начальная концентрация SO_2 составляет $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (1850 ppm), начальные концентрации NO и NO_2 – по 10^{16} см^{-3} (370

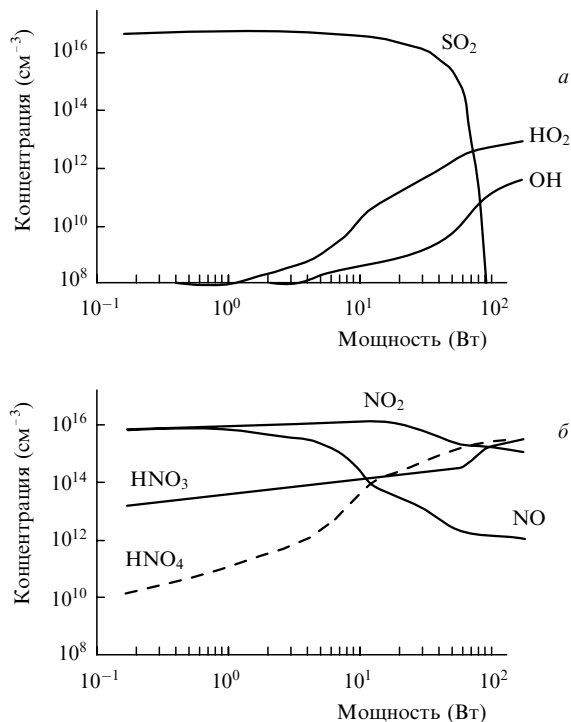


Рис.1. Зависимости концентраций OH , HO_2 и SO_2 (а), NO , NO_2 , HNO_3 и HNO_4 (б) от мощности излучения $KrCl^*$ -лампы (222 нм).

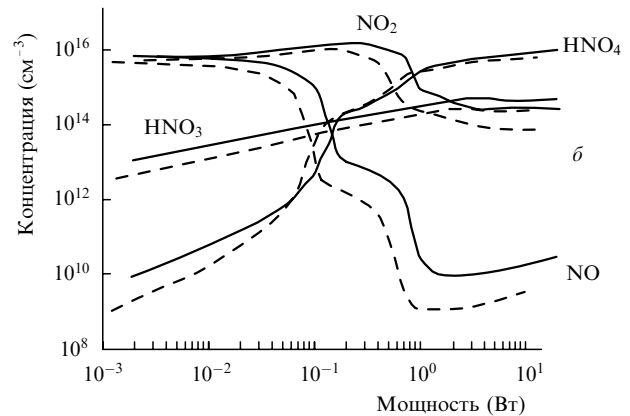
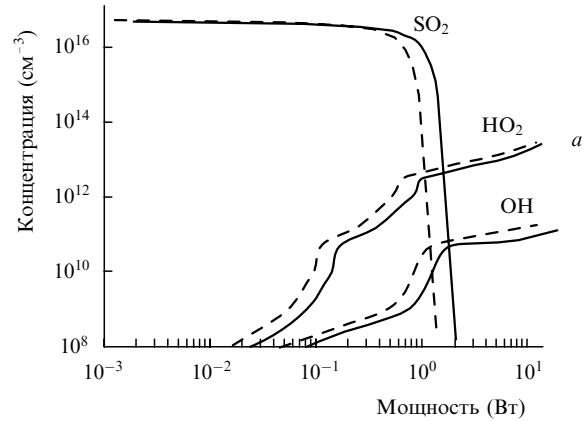
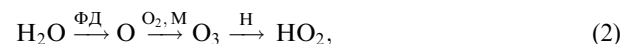
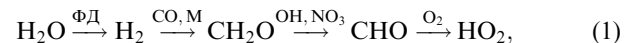


Рис.2. Зависимости концентраций OH , HO_2 и SO_2 (а), NO , NO_2 , HNO_3 и HNO_4 (б) от мощности излучения ArF^* -лампы (192 нм) (сплошные кривые) и Xe_2^* -лампы (172 нм) (штриховые кривые).

ppm)) от мощности излучения в типичных для дымовых газов условиях: 80 % N_2 , 5 % O_2 , 10 % H_2O , 3.7 % CO_2 , температура смеси 60°C .

Видно, что эффективность очистки от вредных примесей зависит от мощности источника. При этом эффективность очистки смеси от молекул NO и NO_2 имеет пороговый характер, а от молекул SO_2 – четко выраженный пороговый характер. Концентрация радикалов OH , при которой идет быстрое преобразование молекул SO_2 в серную кислоту, во всех случаях составляет примерно $2 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Такова же концентрация молекул HO_2 , по достижении которой эффективно удаляются молекулы NO . Радикалы OH нарабатываются в смеси в результате прямого воздействия источника излучения (фотодиссоциация (ФД) паров воды); радикалы HO_2 образуются по различным каналам:



где M – произвольная третья частица. Концентрации формальдегида и угарного газа (изначально отсутствующих в смеси и нарабатываемых во время облучения) превышают 10^{16} см^{-3} , концентрация $[CHO] > 10^8 \text{ см}^{-3}$.

Схема конверсии окислов серы приведена на рис.3,а. Промежуточными продуктами являются молекулы SO_3 и HSO_4 , а конечными – серная кислота и молекулы $HSNO_5$. Посредниками при этом служат радикалы OH и молекулы кислорода и воды. Удаление монооксида

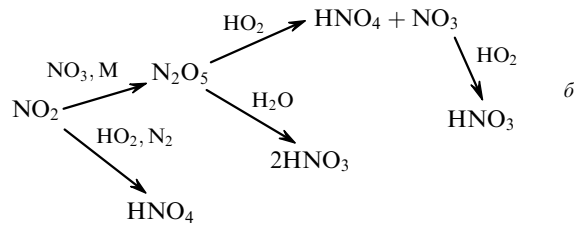
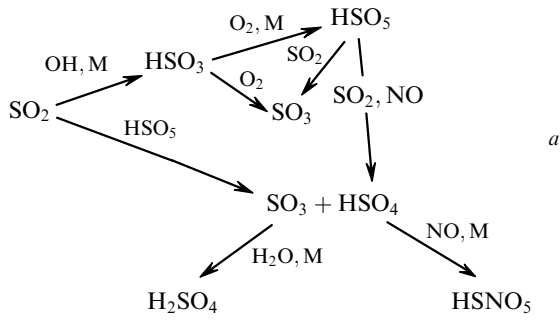


Рис.3. Схемы основных каналов конверсии молекул SO₂ и NO (а) и NO₂ (б).

азота из смеси наиболее эффективно идет именно в присутствии окислов серы с образованием молекул HSN O₅ (см. рис.3,а) в реакции



О дальнейшей судьбе молекул HSN O₅ трудно что-либо сказать: неизвестно даже их фазовое состояние в данных условиях. Кислоты H₂SO₄, HNO₃, HNO₄, как правило, выводятся из смеси в промышленных условиях путем добавления в дымовые газы аммиака, который в присутствии паров воды и кислорода нейтрализует указанные кислоты до сульфатов и нитратов аммония в твердом состоянии.

Двуокись азота преобразуется в кислоты HNO₃ и HNO₄ при участии главным образом радикалов HO₂ (см. рис.3,б). Здесь основной канал конверсии молекул NO₂ в кислоты – реакция молекул N₂O₅ с парами воды. Следует отметить, что при высоких температурах облучаемой смеси ощутимую конкуренцию этой реакции составляет реакция обратного разложения молекул N₂O₅ на NO₂ и NO₃. Влияние температуры смеси T_г на эффективность удаления $\eta = 1 - [\text{NO}_2]/[\text{NO}_2]_0$ (где [NO₂] и [NO₂]₀ – конечная и начальная концентрации) молекул NO₂ при использовании КгСl* - лампы (222 нм) демонстрирует рис.4.

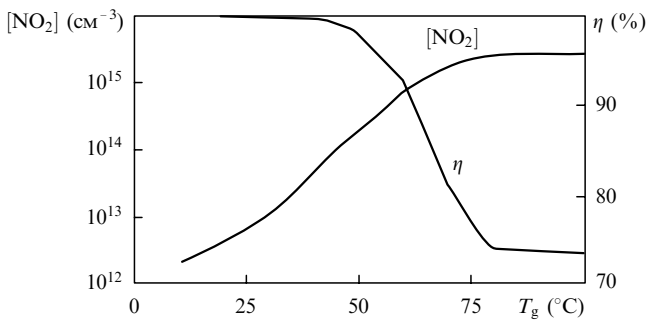


Рис.4. Зависимости от температуры смеси T_г остаточной концентрации NO₂ и эффективности очистки η смеси от окислов азота излучением КгСl* - лампы (222 нм).

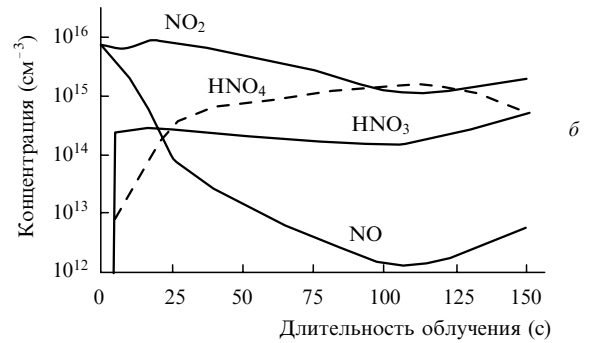
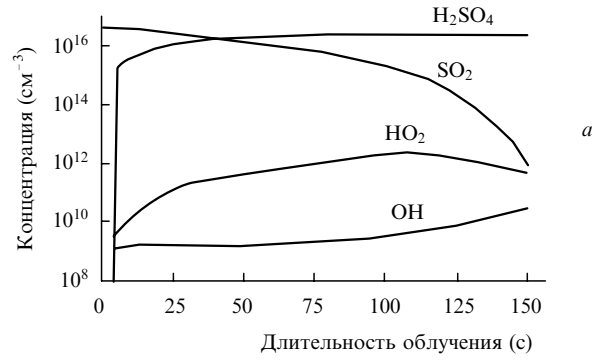


Рис.5. Зависимости концентраций OH, HO₂, SO₂ и H₂SO₄ (а), NO, NO₂, HNO₃ и HNO₄ (б) от длительности облучения КгСl* - лампой (222 нм).

На рис.5 приведены зависимости концентраций интересующих нас компонентов от длительности облучения КгСl* - лампой мощностью 50 Вт. Видно, что снижение концентраций окислов азота NO происходит за первые 50 с, в то время как для удаления окислов серы требуется более длительное время облучения (когда происходит всплеск концентрации радикалов OH) либо бóльшая мощность облучающего источника. Конверсия молекул NO₂ слаба, но может быть интенсифицирована путем снижения температуры дымовых газов.

Выбор параметров источников облучения и их геометрии определяется (помимо состава и температуры смеси) размерами облучаемого объема и скоростью прохождения смеси через него. Если за критерий эффективной очистки смеси от вредной примеси принять снижение концентрации этой примеси на три порядка, то для КгСl* - лампы (222 нм) длительность облучения смеси t_p обратно пропорциональна мощности излучения P (рис.6): t_p ~ P^{-A} (A > 0). Например, при P = 100 Вт для эффективной конверсии монооксида азота достаточно времени экспозиции 30 с, а оксида серы – 70 с.

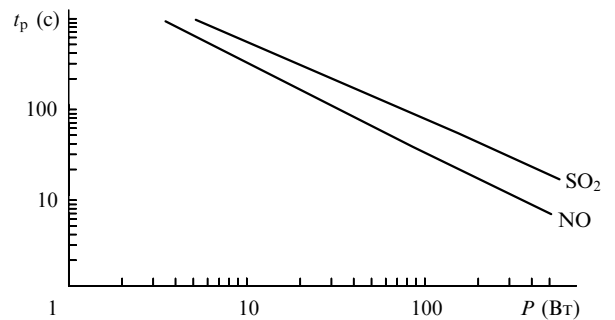


Рис.6. Зависимости времени облучения смеси t_p, необходимого для эффективной конверсии молекул SO₂ и NO, от мощности P излучения КгСl* - лампы (222 нм).

4. Заключение

На основе нестационарной кинетической модели смеси $N_2 - O_2 - H_2O - CO_2 - SO_2$ в настоящей работе проведены детальные расчеты кинетики процессов в воздушной смеси, содержащей вредные примеси. Теоретически продемонстрирована возможность использования узкополосных источников спонтанного излучения для очистки дымовых газов. Рассчитаны эффективности очистки смеси от окислов серы и азота в зависимости от мощности источников УФ излучения с различными длинами волн, длительности облучения и температуры смеси. Выявлены и изучены основные механизмы удаления вредных примесей из дымовых газов. Показано, что использование предлагаемых источников излучения приведет к более глубокой очистке вредных выбросов в атмосферу. Установлено, что в ходе очистки дымовых газов радиационно-плазмохимическими методами в смеси нарабатываются молекулы $HSNO_5$, устойчивость и свойства которых в воздухе неизвестны.

Показано, что с ростом длины волны источника резко возрастает объем смеси, доступный для обработки рабочим излучением, и в то же время повышаются требова-

ния к мощности и длительности облучения смеси для ее эффективной очистки. Наиболее перспективной является $KrCl^*$ -лампа (222 нм) со средней мощностью не менее 100 Вт.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 00-02-17140 и 02-02-06118) и Международного научно-технического центра (грант 1270).

1. Валуев А.А., Каклюгин А.С., Норман Г.Э., Подлипчук В.Ю., Сопин П.И., Сорокин Г.А. *ТВТ*, **28**, 995 (1990).
2. Жидков А.Г., Протопопов А.Г., Серeda О.В., Терских А.О., Яковленко С.И. *Труды ИОФАН*, **21**, 116 (1989).
3. Tokunaga O., Suzuki N. *Radiat. Phys. Chem.*, **24**, 145 (1984).
4. Бицадзе К.П. *Физика плазмы*, **11**, 352 (1985).
5. Koshi M., Yoshimura M., Fukuda K. *J. Chem. Phys.*, **93**, 8703 (1990).
6. Бычков В.Л., Юровский В.А. *ТВТ*, **31**, 8 (1993).
7. Старик А.М., Титова Н.С. *ЖТФ*, **73**, 59 (2003).
8. Боярчук К.А., Карелин А.В., Широков Р.В. *Оптика атмосферы и океана*, **15**, 281 (2002).
9. *Атмосфера. Справочник*. Под ред. Ю.С.Седунова и др. (Л.: Гидрометеиздат, 1991).
10. Окабе Х. *Фотохимия малых молекул* (М.: Мир, 1981).
11. Суржиков С.Т. *Вычислительный эксперимент в построении радиационных моделей механики излучающего газа* (М.: Наука, 1992).

ПОПРАВКИ

В.П.Силин, П.В.Силин. О генерации гармоник поля излучения, ионизирующего водородоподобные атомы в режиме сильного и быстронарастающего поля («Квантовая электроника», 2003, т. 33, № 10, с. 897–900).

В статье допущена опечатка: на с. 898 в формуле (2.7) вместо

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1)2^l(l!) \dots$$

следует читать

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1)2^{2l}(l!)^2 \dots$$

Д.Ф.Зарецкий, Э.А.Нерсесов. Атомный фотоэффект в импульсных полях высокой гармонике и фундаментальной

Страница	Колонка	Строка	Напечатано	Следует читать
902	левая	формула (2)	$\dots \exp[i(\Omega_s t - \mathbf{K}r)]f_0(t),$	$\dots \exp[i(\Omega_s t - \mathbf{K}r)]f_2(t),$
904	левая	формула (11)	$\times \exp[-(z - z_0)^2 R y^2 \tau^2 x / 4] \dots$	$\times \exp[-(z - z_0)^2 R y^2 \tau_1^2 x / 4] \dots$
906	правая	формула (П1.4)	$\times \exp[-(z - z_0)^2 R y^2 \tau^2 x / 4] \dots$	$\times \exp[-(z - z_0)^2 R y^2 \tau_1^2 x / 4] \dots$
906	правая	2-я после формулы (П1.4)	$\dots z_0 = \epsilon_{0s} \dots$	$\dots z_0 = \epsilon_{0s} / R y \dots$
906	правая	формула (П2.1)	$J_z = \int_0^\infty \phi(z) \exp \phi(z) dz,$	$J_z = \int_0^\infty f(z) \exp \phi(z) dz,$
906	правая	1-я после формулы (П2.1)	где фаза экспоненты	где $f(z)$ – предэкспоненциальный множитель в (14), а