

РАЗРЯД В ПОДПОРОГОВОМ МИКРОВОЛНОВОМ ПУЧКЕ КАК ЭФФЕКТИВНОЕ СРЕДСТВО ДЕСТРУКЦИИ МЕРКАПТАНОВ

© 2019 г. К. В. Артемьев^а, Г. М. Батанов^а, Н. К. Бережецкая^а, В. Д. Борзосекон^а,
А. М. Давыдов^а, Н. А. Кожевникова^б, Е. М. Кончечков^{а,*}, И. А. Косый^а, К. А. Сарксян^а,
В. Д. Степахин^а, С. О. Сысоев^б, С. М. Темчин^а, Н. К. Харчев^а

^а Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

^б ООО "ЭКОСТАНДАРТ "Технические решения", Москва, Россия

*e-mail: konchekov@fpl.gpi.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 19.12.2018 г.

Принята к публикации 20.12.2018 г.

Подпороговый микроволновый (СНС) разряд в воздухе при атмосферном давлении использован для воздействия на смесь меркаптанов (тиолов) с воздухом и на смесь с воздухом и метаном. Установлено стократное понижение концентрации меркаптанов в смесях с воздухом и двадцатикратное в смесях с воздухом и метаном при интенсивностях ~ 10 кВт/см² и длительностях импульсов 1–3 мс. Показано, что средние удельные энергозатраты на деструкцию меркаптанов составляют ~ 10 Дж/см³ при средних удельных энергозатратах в одном разряде ~ 0.4 Дж/см³. Делается заключение о том, что активная зона разряда с высоким удельным энергозатратам занимает менее 5% объема микроволнового пучка.

DOI: 10.1134/S0367292119050019

1. ВВЕДЕНИЕ

Последние несколько десятилетий многократно обсуждались вопросы использования мощных импульсных микроволновых пучков в плазмохимии, в таких, например, проблемах как залечивание озоносферы [1, 2] или очистке тропосферы, проблемы утилизации углекислого газа или создание плазмохимического реактора утилизации метана и др. [3, 4]. Реакторы с использованием импульсных, распространяющихся по трассе микроволнового пучка разрядов обладают тем огромным техническим преимуществом перед реакторами с непрерывными микроволновыми разрядами, что разрядная область легко локализуется и не контактирует с входным окном для ввода микроволнового излучения.

Подпороговые самораспространяющиеся несамоустойчивые (СНС) разряды представляют интерес еще и с той точки зрения, что их структура позволяет совмещать в одном объеме области протекания плазмохимических реакций и область закаливания продуктов реакции. Распространение СНС разряда в атмосферном воздухе связано с возникновением в ультрафиолетовой (УФ) области спектра ионизационно-перегревовой неустойчивости с образованием вдоль вектора электрического поля тонких (менее скин-слоя) разрядных нитей, перехватывающих мощность

микроволнового пучка, с взрывным повышением температуры в нитях и их взрывным расширением. Последний процесс естественно вызывает понижение температуры, так что обратные реакции не успевают протекать, чем и достигается закалка продуктов реакции, протекающих в нитях.

Уникальные свойства СНС-разрядов позволяют надеяться на их эффективное использование для деструкции таких экологически вредных соединений как, например, меркаптаны (тиолы). Эти соединения, сопутствующие различным технологическим процессам в нефтехимическом производстве, выделяемые в захоронениях бытовых отходов в свалочных газах, при высоких концентрациях опасны как ядовитые газы, в малых концентрациях вызывают аллергические реакции и сильное раздражающее действие на органы обоняния.

Использование в настоящее время существующих средств сжигания свалочных газов не приводит к заметному понижению концентрации меркаптанов. Как показывает опыт, их концентрацию в продуктах горения удается понизить до двух раз¹.

¹ По данным ООО "ЭКОСТАНДАРТ "Технические решения".

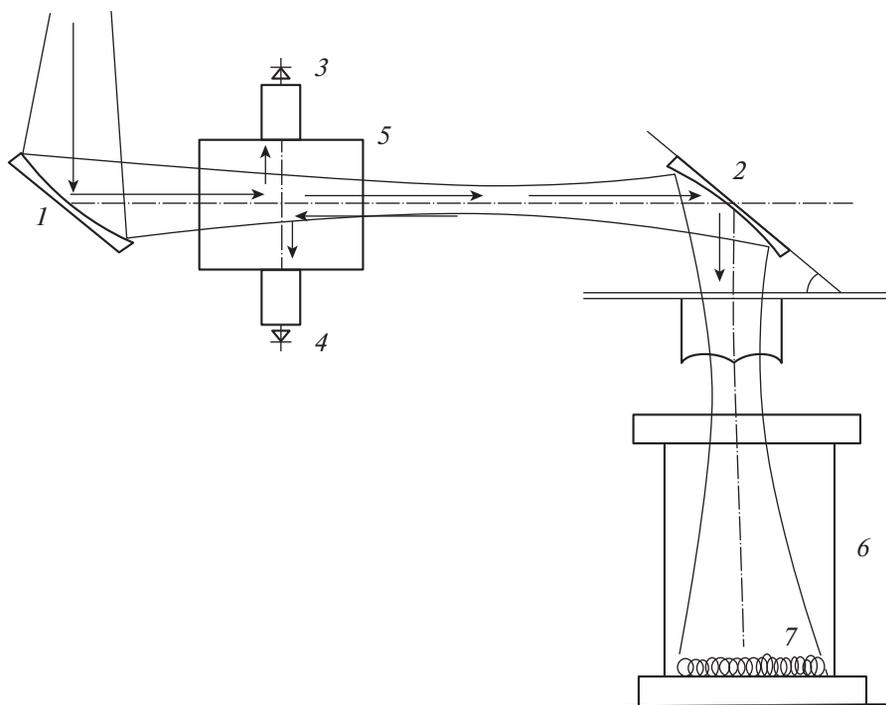


Рис. 1. Схема эксперимента: 1, 2 – фокусирующие зеркала, 3, 4 – детекторы прямого и отраженного микроволнового излучения, 5 – квазиоптический ответвитель микроволнового излучения, 6 – реактор, 7 – инициатор разряда.

В настоящей работе была поставлена задача, изучить возможности эффективной деструкции меркаптанов в смесях с воздухом с помощью СНС-разрядов.

2. СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ДИАГНОСТИКА

Схема эксперимента представлена на рис. 1. В качестве реактора был использован цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 16 см и высотой от торцевого фланца до входного окна 34 см, объемом 7×10^3 см³. Входное окно диаметром 10 см было изготовлено из кварца. В качестве инициатора разряда использовался плоский клубок лент сечением 0.5×0.1 мм² из нержавеющей стали. Диаметр клубка ~ 85 мм, его высота ~ 20 мм.

Микроволновое излучение гиротрона “Борец” 75/0.8 (длина волны 4 мм) транспортировалось с помощью двух зеркал по квазиоптическому тракту и с помощью третьего эллиптического зеркала направлялось на вход реакционной камеры вдоль ее оси. Фокус пучка располагался в 10 см от поверхности инициатора и в 20 см от входного окна реактора. Мощность импульсов излучения лежала в диапазоне 230–150 кВт. Были использованы серии из трех импульсов длительностью 2 мс с интервалом между импульсами 20 мс. Интервал между сериями составлял 12 с.

Предварительно откачанный до форвакуума (~ 1 Торр) реактор заполнялся приготовленной смесью воздуха с меркаптаном или смесью воздуха с метаном и меркаптаном при давлении смеси 820 торр. Изучение деструкции меркаптана в смеси с метаном представляло интерес как предварительный этап изучения деструкции свалочных газов, в составе которых основной компонентой является метан. Были изучены смеси с CH_3SH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (метантиол и этантиол).

Для измерений деструкции меркаптана после нескольких серий импульсов (20–40) из реактора бралась порция газа и с помощью измерений на спектрометре UNICO1201 и газового хроматографа “Кристаллюкс-2000М” определялась концентрация. Таким же способом измерялось и изменение концентрации метана.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед экспериментами с разрядами в смесях меркаптана с воздухом и метаном были выполнены измерения разряда в воздухе в области размещения реактора на трассе микроволнового пучка. При этом положение инициатора в микроволновом пучке было одним и тем же как в экспериментах в воздухе, так и в экспериментах с реактором. На рис. 2 приведена фотография головной части разряда при мощности микроволнового излучения 170 кВт и длительности импульса 7.5 мс. Дли-



Рис. 2. Фотография головной части СНС-разряда в воздухе; мощность 170 кВт, длительность микроволнового импульса 7.5 мс; разряд 53520.

на головной части, представленной на рис. 2, составляла 23 см при полной длине разряда 60 см. Измерения скорости распространения разряда были выполнены локационной методикой [5], т.е. с помощью измерений изменения фазы отраженного микроволнового излучения. Было установлено, что максимальная скорость при мощности 170 кВт составляет 1.2×10^4 см/с. При этом скорость распространения разряда около инициатора составляет $0.9-1 \times 10^4$ см/с, а в конце разряда в его головной части $\sim 0.3 \times 10^4$ см/с. Замечательно, что при столь сильном замедлении разряда сохраняется его мелкоячеистая структура, как это видно на рис. 2. Таким образом, для измерений с рабочими смесями следовало ограничиться длительностью импульса не более 2–3 мс и разряд протягивался до входного окна реактора. В измерениях деструкции меркаптанов были использованы серии из трех импульсов. При мощности в первом импульсе 230–210 кВт мощность во втором составляла 220–200 кВт, а в третьем ~ 180 кВт. Длительность каждого импульса была выбрана равной 2 мс. Длительность интервалов между импульсами составляла 19 мс. Интервал между отдельными сериями из трех импульсов составлял 12 с. После 20 трехимпульсных серий из реактора брались пробы газа, а затем облучение продолжалось. Общее число разрядов составило 180.

В первом импульсе первой серии максимальная скорость разряда составляла 2×10^4 см/с и достигалась через 0.7 мс. В начале этого первого разряда скорость у инициатора 1.5×10^4 см/с, а в конце 1.25×10^4 см/с. В третьем импульсе этой

первой серии максимальная скорость падает из-за падения мощности до 1.7×10^4 см/с, но достигается быстрее за 0.55 мс. Скорость отрыва от инициатора падает до 1.25×10^4 см/с и в конце разряда до 0.8×10^4 см/с.

Эти, в общем-то незначительные, изменения скорости, по-видимому, могут быть объяснены повышением в интервале между импульсами в области протекания разряда общей температуры газовой смеси и соответствующим понижением плотности.

Измерения показывают, что существенных изменений в скоростях перемещения разряда не происходит и после 180 разрядов. В первом импульсе последней серии максимальная скорость 1.5×10^4 см/с достигается за 0.3 мс, а минимальная к концу разряда падает до 0.6×10^4 см/с. В третьем импульсе серии максимальная скорость 1.7×10^4 см/с через 0.5 мс от начала разряда и 0.7×10^4 см/с в его конце.

Таким образом, характеристики разряда почти не менялись в течение всей процедуры деструкции меркаптана. Измерения состава смеси меркаптана с воздухом до и после обработки СНС-разрядом показывают, что удельная концентрация меркаптана в воздухе перед экспериментом составляла 68 мг/м^3 и падала до $(0.62 \pm 0.15) \text{ мг/м}^3$ после обработки разрядом². При этом затраты микроволновой энергии составили 1.22 кДж в одной серии и 73 кДж для всей массы газа в реакторе, т.е. удельные затраты примерно 10.5 Дж/см^3 или $2.9 \text{ кВт} \times \text{ч/м}^3$. Аналогичная ситуация оказывается и для смеси метана с углекислым газом и меркаптаном в воздухе. Исходная концентрация метана составляла 94604 мг/м^3 и 280 мг/м^3 меркаптана. Обработка понизила содержание метана до 5174 мг/м^3 и меркаптана до 12.4 мг/м^3 , т.е. примерно в 20 раз. Концентрации дополнительных к исходному составу соединений обнаружено не было.

Измерения температуры разряда T_g были выполнены с помощью спектрометра AVASPEC-2048. Излучение головной части разряда регистрировалось с помощью коллиматора и световода. Ось коллиматора была ориентирована под углом в 45° к поверхности входного окна реактора. Свечение разряда записывалось в спектрометре от всех трех импульсов каждой серии. Максимальная температура, определенная по таким спектрам по методике [6, 7] составила ~ 7 кК. Столь высокое значение T_g соответствует скорости перемещения фронта разряда $\sim 1 \times 10^4$ см/с, т.е. области разряда вблизи входного окна реактора.

² ПДК вредных веществ в воздухе в рабочей зоне 1 мг/м^3 , ПДК загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений $5 \times 10^{-5} \text{ мг/м}^3$.

Таким образом, мы имеем высокую степень разложения меркаптана в его смесях с воздухом при низких концентрациях метана. Наличие метана существенно понижает эффективность деструкции меркаптана, по-видимому, за счет обратных реакций вне разрядной области. Понижение концентрации метана с целью увеличения эффективности деструкции меркаптана может быть достигнуто увеличением степени разбавления его воздухом в исходной смеси, заполняющей реактор.

Измерения скорости распространения разряда позволяют нам сделать оценки средней плотности энерговыклада в газ в разрядной области. Сечение пучка в каустике имеет площадь $S = 24 \text{ см}^2$ и соответственно интенсивность $P_0/S = 9.5 \text{ кВт/см}^2$ в первом импульсе первой серии. Как мы видим максимальная скорость в разряде, создаваемом первым импульсом, $v_z = 2 \times 10^4 \text{ см/с}$, и, следовательно, удельный энерговыклад $q = w/v_z = 0.47 \text{ Дж/см}^3$. Как мы видели выше, минимальная скорость распространения разряда ниже максимальной всего в 3 раза, т.е. максимальный энерговыклад выше минимального только в 1.5 раза. Соответственно, средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу при атмосферном давлении 0.1–0.15 эВ на молекулу, т.е. порядка колебательного кванта молекул азота. Таким образом, в СНС-разряде мы имеем возбуждение колебательных уровней азота и все последствия, с этим связанные, в том числе, быстрый нагрев молекул и атомов до высоких температур. Удельному энерговыкладу в 0.47 Дж/см^3 соответствует нагрев до 0.8 кК в одном импульсе. Регистрируемые нами более высокие температуры свидетельствуют о значительной роли в тепловом излучении плазмы неоднородностей плазмы, связанных с развитием ионизационно перегретой неустойчивости и образованием нитевидных каналов с повышенным энерговыкладом.

Если принять, что в каждой последующей серии из трех импульсов в активной зоне разряда происходит полное замещение обрабатываемой порции газа на свежую из объема реактора, то объем этой активной зоны должен составить объем реактора, поделенный на число разрядов, т.е. на 180. Но поскольку объем микроволнового пучка примерно в 10 раз меньше объема реактора, то объем активных элементов в разряде $10/180 = 1/18 = 0.05$ от объема волнового пучка. Величина эта довольно значительна, и она говорит о том, что плотность энерговыделения в нитях достигает по порядку величины не менее 2 эВ на молекулу.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В смесях воздуха с меркаптаном и метаном при атмосферном давлении измерено понижение концентрации меркаптана и метана в СНС-разряде. Установлено стократное понижение концентрации меркаптана в смесях с воздухом и двадцатикратное понижение концентрации меркаптана и метана в их смесях с воздухом. При этом удельные энергозатраты микроволновой энергии составили около $6\text{--}7 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$.

Показано, что при интенсивностях излучения четырехмиллиметрового гиротрона $\sim 9 \text{ кВт/см}^2$ в перетяжке микроволнового пучка скорости распространения СНС-разрядов в реакторе имеют ту же величину, что и в открытом пространстве в воздухе.

Показано, что в предположении полной смены газовой смеси в области разряда в каждом следующем друг за другом микроволновом импульсе активные области разряда составляют 0.05 от его объема. Таким образом, подтверждается положение о роли взрывных процессов в нитевидных каналах СНС-разряда в эффективности плазмохимического разрушения экологически вредных примесей в воздушной среде.

Работа выполнена за счет средств Российского научного фонда, проект 17-12-01352.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bojkov R.D., Visconti G.* // Atmospheric Ozone: Proc. XVIII Quadrennial Ozone Symp. L'Aquila, Italy, 12–21 September 1996 / Parco Scientifico e Tecnologico di Abruzzo, 1998. V1 and V2.
2. *Батанов Г.М., Косый И.А., Силаков В.П.* // Физика плазмы. 2002. Т. 28. С. 229.
3. *Грицинин С.И., Гуцин П.А., Давыдов А.М., Иванов Е.В., Косый И.А., Мисакян М.А.* // Физика плазмы. 2009. Т. 35. С. 1011.
4. *Kharchev N.K., Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D., Davydov A.M., Kolik L.V., Konchekov E.M., Kossyi I.A., Malakhov D.V., Petrov A.E., Sarksyian K.A., Stepakhin V.D.* // Strong Microwave and Terahertz Waves: Sources and Applications, 10th Intern. Workshop. 2017. P. 99.
5. *Artem'ev K.V., Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D., Kolik L.V., Konchekov E.M., Kossyi I.A., Malakhov D.V., Petrov A.E., Sarksyian K.A., Stepakhin V.D., Kharchev N.K.* // JETP Lett. 2018. V. 107. P. 219.
6. *Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Копьев А.В., Косый И.А., Магунов А.Н.* // Теплофизика высоких температур. 2008. Т. 46. С. 135.
7. *Магунов А.Н.* Спектральная пирометрия. М.: Физматлит, 2012.