

ПОДПороГОВЫЙ РАЗРЯД В МИКРОВОЛНОВОМ ПУЧКЕ КАК ОСНОВА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ОЧИСТКИ ГОРОДСКОЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ОТ ИЗБЫТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА

© 2021 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, И. А. Косский^а, К. А. Сарксян^а,
В. Д. Степахин^а, С. О. Сысоев^с, С. М. Темчин^а, Н. К. Харчев^а

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

^б ООО “Центр газовых технологий”, Москва, Россия

^с Ecostandard group, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 03.11.2020 г.

После доработки 13.12.2020 г.

Принята к публикации 15.12.2020 г.

Исследован подпороговый самоподдерживающийся несамостоятельный (СНС) разряд в воздухе, как основа системы очистки городской воздушной среды от экологически вредных примесей. В проведенном цикле экспериментов определялась эффективность деструкции введенного в обрабатываемый воздушный объем малой добавки сероводорода (около 8 ppm) в смеси с воздухом. Эксперименты продемонстрировали достаточно высокую степень разложения H₂S (уменьшение концентраций H₂S в 41.5 раза при удельном энергокладе 8 Дж/см³ в СНС-разряде).

DOI: 10.31857/S036729212104003X

1. ВВЕДЕНИЕ

В Институте общей физики РАН был обнаружен и исследован новый вид микроволнового разряда – самоподдерживающийся несамостоятельный (СНС) разряд, обладающий рядом уникальных физических свойств, существенно расширяющих область возможных приложений [1–3]. Условия возбуждения разряда, физические аспекты и области актуальных приложений обсуждаются в работах, представленных в [4]. СНС-разряд возбуждается по схеме, представленной на рис. 1 и 2, микроволновым пучком, генерируемым гиротроном Борец [4]. К особым свойствам СНС разряда относятся следующие.

– Возбуждение разряда в газах и газовых смесях высокого (вплоть до атмосферного и выше) давления в условиях сильной подпороговости (приведенное электрическое поле в пучке микроволн E_m/n_0 ниже порога возбуждения самостоятельного микроволнового разряда). E_m – амплитуда микроволнового электрического поля в пучке, n_0 – концентрация молекул в газовой среде в исходном состоянии.

– Возможность возбуждения разряда в больших объемах в пределах микроволнового пучка

как в свободном пространстве (в том числе и при значительных удалениях от генератора микроволн), так и в замкнутых металлических или диэлектрических камерах.

– Необычная структура разряда, представляющего собой последовательность “микровзрывов” в локальных областях, заполненных сверхплотной плазмой с концентрацией электронов $n_e \sim 10^{16}–10^{17}$ см⁻³, отличающихся сверхвысокой газовой температурой ($T_g \sim 5000–7000$ К) и высокой интенсивностью излучаемого ультрафиолета [5].

– Относительная простота введения микроволнового излучения в цилиндрический реактор или в свободное воздушное пространство также, как и высокая эффективность вклада микроволновой энергии в глубоко подпороговый разряд и через него в газовую среду [4] позволяют сделать вывод о целесообразности создания плазмохимического реактора на основе гиротрона и СНС-разряда, который мог бы удовлетворить современным требованиям в отношении производительности для различных химических технологий. В частности, для конверсии метана с углекислым газом в синтез-газ, а также для утилизации и очистки промышленных газовых отходов и т. д.

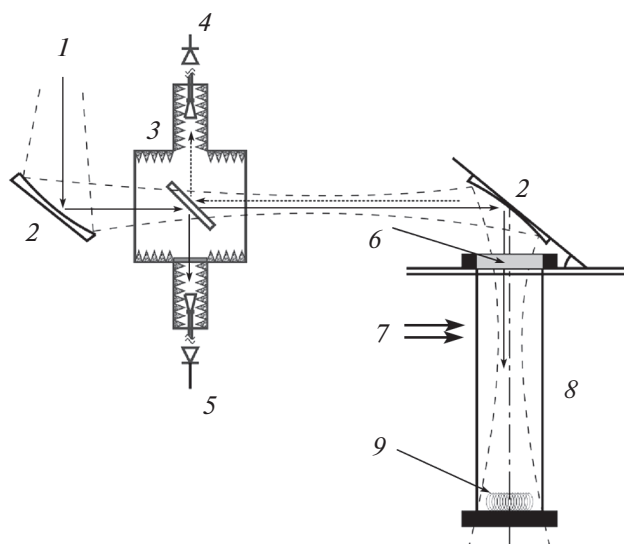


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – микроволновый пучок; 2 – фокусирующие зеркала; 3 – квазиоптический ответвитель; 4 – детекторная секция регистрации отраженного излучения; 5 – детекторная секция регистрации мощности излучения гиротрона; 6 – входное окно реактора; 7 – линия регистрации спектра излучения разряда (область перетяжки микроволнового пучка); 8 – реактор; 9 – инициатор разряда.

Целью настоящей работы выбрана задача дезинфекции и очистки городского воздуха от экологически вредных примесей. Задача имеет безусловную социальную значимость, будучи направленной на улучшение экологического качества воздушной среды современных мегаполисов. Именно для решения такого рода экологически значащих проблем проведена была описываемая в [6] работа по очистке городского воздуха от меркаптана с помощью СНС-разряда в пучке микроволн. В предлагаемой статье приводятся результаты, являющиеся продолжением экспериментов, представленных в [4, 6] по поиску высокоэффективных методов очистки воздушной атмосферы города. Конкретно от содержания в ней примеси сероводорода H_2S .

Сероводород ядовит и относится к 3-му классу опасности. Первые симптомы отравления сероводородом наступают при концентрации в 0.006 мг/л при вдыхании больше 4 часов. Острое отравление при концентрациях 0.2–0.3 мг/л. Концентрация свыше 1 мг/л считается смертельной. При концентрации в воздухе 4.5–45% сероводород воспламенит и взрывоопасен. Задаваемые государственными нормативами предельно допустимые концентрации (ПДК) сероводорода в воздухе рабочей зоны и в воздухе населенных пунктов составляют 10 мг/м³ и 0.008 мг/м³ соответственно.

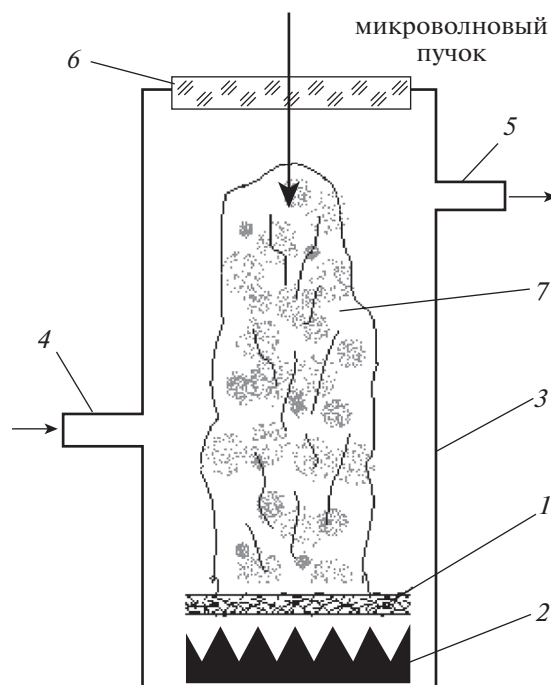


Рис. 2. Камера плазмохимического реактора установки: 1 – инициатор разряда; 2 – поглощатель микроволн; 3 – камера плазмохимического реактора; 4, 5 – патрубки для подачи и вывода рабочего газа; 6 – прозрачное для микроволн окно; 7 – СНС-разряд.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По схеме, изображенной на рис. 1 и 2, проведен эксперимент с исследованием очистки воздуха при давлении, близком к атмосферному от содержащейся в нем примеси сероводорода. Генерируемый гиротроном Борец пучок микроволн вводится через радиопрозрачное окно в цилиндрическую металлическую камеру с объемом в 7 л. Режимы облучения: последовательность пачек из 4-х микроволновых импульсов с мощностью $P_i \leq 150$ кВт и длительностью $\tau_1 = 2$ мс, посылаемых один за другим через 20 мс. Длина волны $\lambda = 0.4$ см. Пачки следуют одна за другой через 20 с. От числа пачек зависит энерговыделение в воздушной среде, заполняющей камеру реактора. Перед обработкой разрядом в камере давление $p_0 = 750$ Торр.

Измерения проведены при различных начальных концентрациях сероводорода в смеси $n_0 = 15.7, 7.6$ и 1.66 мг/м³. Зависимость относительной концентрации сероводорода $J = n_{H_2S}/n_0$ от удельного энерговыклада микроволновой энергии, вложенной в СНС-разряд Y , приведена на рис. 3. Для измерения содержания H_2S использовался спектрофотометр UNICO 1201, а также хроматограф Кристаллюкс-2000М. С ростом энерговыкла-

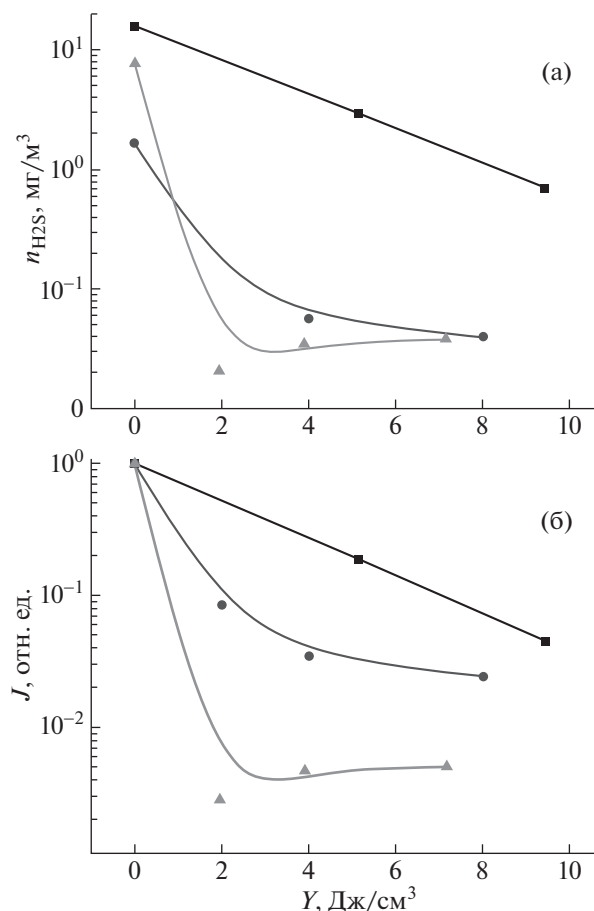


Рис. 3. Зависимость концентрации $n_{\text{H}_2\text{S}}$ (а) и относительной концентрации сероводорода $n_{\text{H}_2\text{S}}/n_0$ (б) от удельного энергозклада микроволновой энергии, вложенной в СНС разряд. Начальная концентрация: ■ – 15.7 мг/м³, ▲ – 7.6 мг/м³ и ● – 1.66 мг/м³.

да видно достаточно быстрое уменьшение концентрации H_2S .

Так при начальных концентрациях $n_0 = 7.6$ и 1.66 мг/м³ при энергозкладе в разряд 2 Дж/см³ концентрация сероводорода падает более чем в 10 раз, а при энергозкладе больше 4 Дж/см³ до величины в 40–50 раз меньше исходного значения. При начальной концентрации $n_0 = 15.7$ мг/м³ падение концентрации в 40 раз зарегистрировано при энергозкладе 9.5 Дж/см³.

В эксперименте с начальной концентрацией сероводорода 15.7 мг/м³ ее удалось уменьшить ниже уровня ПДК для рабочей зоны (10 мг/м³). В остальных случаях начальная концентрация сероводорода уже находилась ниже уровня ПДК для рабочей зоны, поэтому стоило бы рассмотреть достигнутое снижение концентрации после обработки СНС-разрядом относительно уровня ПДК сероводорода в воздухе населенных пунктов

(0.008 мг/м³). Однако наименьшие зарегистрированные нами значения концентраций H_2S находятся уже в рамках погрешности измерения приборов, задействованных в эксперименте (<0.05 мг/м³), что по умолчанию не позволяет судить о достижении концентрации, соответствующей ПДК сероводорода в воздухе населенных пунктов. Измерение столь малых концентраций веществ является существенно более сложной задачей и может быть проведено в дальнейшей. По аналогичной причине не проводилось детального исследования массовых концентраций возможных вторичных веществ (например, сера в твердой фазе, SO_2 , O_3 , OH , оксиды азота и др.), хотя это, безусловно, является важной задачей для валидации кинетических моделей реакций. В условиях необходимости принципиальной демонстрации деструкции с помощью СНС-разряда небольших концентраций сероводорода в воздухе атмосферного давления и ограниченности нашей измерительной базы достигнутый в экспериментах результат является показательным в качестве первого приближения, несмотря на вышеуказанные недостатки.

Отдельного обсуждения заслуживает результат с начальной концентрацией сероводорода 7.6 мг/м³, где отмечается падение концентрации до уровня приборной погрешности (рис. 3а) уже после первого шага по энергозкладу в разряд 2 Дж/см³. Такой результат при указанном энергозкладе не достигается для начальной концентрации H_2S $n_0 = 1.66$ мг/м³, что позволяет заподозрить серьезные ошибки при проведении эксперимента. Однако в эксперименте с начальной концентрацией сероводорода $n_0 = 7.6$ мг/м³ по сравнению с двумя другими экспериментами, отличалась форма огибающей мощности СВЧ-излучения гиротрона, регистрируемая измерительным СВЧ-диодом (см. элемент 5 на рис. 1). В пределах каждого из четырех импульсов пачки была близкая к 100% модуляция мощности микроволнового излучения с частотой ~ 20 кГц (рис. 4а). Хотя средняя мощность излучения ($P_i \approx 150$ кВт) в каждом импульсе из пачки соответствует режиму генерации гиротрона без сильной модуляции (рис. 4б), но пиковая мощность, очевидно, оказывается выше. Последующие целенаправленные исследования и анализ могли бы внести ясность, является ли такой режим более эффективным для деструкции примеси сероводорода в воздухе атмосферного давления при обработке подпороговым микроволновым разрядом.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В основу предлагаемой системы очистки городской воздушной среды положен обнаруженный и исследуемый в ИОФ РАН самоподдержи-

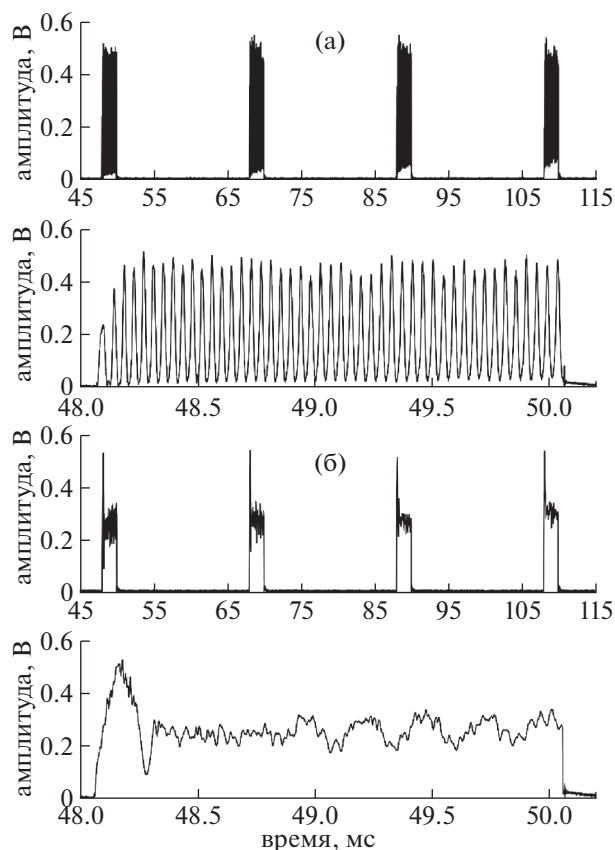


Рис. 4. Огибающие мощности СВЧ-излучения гиротрона при одинаковой средней “уставочной” мощности генерации $P_1 \approx 150$ кВт. На верхнем графике представлен сигнал для всей длительности пачки из четырех импульсов, а на нижнем более подробно рассмотрен первый импульс из пачки: пачка № 54203 с сильной модуляцией СВЧ-мощности из эксперимента по деструкции сероводорода с начальной концентрацией $n_0 = 7.6$ мг/м³ (а); пример стандартной пачки (№ 54085) без существенной модуляции СВЧ-мощности, характерной для экспериментов с начальной концентрацией $n_0 = 15.7$ мг/м³ и 1.66 мг/м³ (б).

вающийся несамостоятельный (СНС) разряд. Уникальность разряда заключается в том, что он возбуждается при взаимодействии микроволновых пучков с газовой средой высокого давления в парадоксальных условиях, при которых согласно классической газоразрядной теории [7] развитие разряда исключено так как мощность пучка много меньше пороговой и давление столь высоко, что частота столкновений электрон–нейтрал оказывается много больше циклической частоты микроволн. Однако при этом микроволновым пучком, как показано в проведенных экспериментах, возбуждается СНС-разряд, обладающий

рядом необычных свойств, делающих его особо интересным в плазмохимических приложениях и в том числе в задаче очистки городской воздушной среды от экологически вредных примесей.

В настоящей работе впервые продемонстрирована столь важная особенность СНС-разряда как эффективная очистка воздуха от введенного в него сероводорода, являющегося опасным для человека газом, приводящим к летальному исходу при относительно высоком содержании. В отличие от других методов, как, например, диэлектрический барьерный разряд или коронный разряд, используемых в работах [8, 9] для очистки от сероводорода, СНС-разряд позволяет обрабатывать существенно большие объемы газовых смесей при сравнимых энергозатратах.

Полученные результаты позволяют рассматривать разряд, возбуждаемый подпороговым микроволновым пучком, как основу высокоэффективной системы очистки загрязнений воздуха, источником которых являются современные городские свалки, а также ряд действующих производств, транспорт и др.

Работа, представленная в настоящей статье, осуществлена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 17-12-01352-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Batanov G.M., Gritsinin S.I., Kossyi I.A., Magunov A.N., Silakov V.P., Tarasova N.M.* // Plasma Physics and Plasma Electronics / Ed. L.M. Kovrizhnykh. Com-mack: Nova Science Publishers, 1985. P. 241.
2. *Kossyi I.A.* // 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, 2006. Report AIAA-1457.
3. *Artem'ev K.V., Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Davydov A.M., Kossyi I.A., Nefedov V.I., Sarksyian K.A., Kharchev N.K.* // Plasma Phys. Rep. 2018. V. 44. P. 616.
4. Sub-threshold Discharge Excited by Microwave Beam in High-Pressure Gases. Physics and Applications / Ed. I.A. Kossyi. M.: Пепо, 2019 [Publishing House “Pe-ro”, Moscow, 2019].
5. *Артемьев К.В., Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Борзосеков В.Д., Давыдов А.М., Кончечков Е.М., Кос-сий И.А., Сарксян К.А., Степахин В.Д., Харчев Н.К.* // Физика плазмы. 2021. Т. 47. С. 88.
6. *Artem'ev K.V., Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Bor-zosekov V.D., Davydov A.M., Kozhevnikova N.A., Kon-chekov E.M., Kossyi I.A., Sarksyian K.A., Stepakhin V.D., Sysyov S.O., Temchin S.M., Kharchev N.K.* // Plasma Phys. Rep. 2019. V. 45. P. 523.
7. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. Долгопруд-ный: Изд. дом ИНТЕЛЛЕКТ, 2009. 736 с.
8. *Zhu T., Wang R., Bian W., Chen Y., Jing W.* // Plasma Sci. Technol. 2018. V. 20. P. 054007.
9. *Wang L., Wang X., Ning P., Cheng C., Ma Y., Zhang R.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 6568.