

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ РАЗРЯДОВ ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ И ДИАГНОСТИКИ ПРИМЕСЕЙ ФРЕОНОВ В ВОЗДУХЕ И ДРУГИХ ГАЗАХ

В. Г. Бровкин, Ю. Ф. Колесниченко, Д. В. Хмара

Московский радиотехнический институт РАН, Москва, Россия

Дан краткий обзор экспериментальных и теоретических исследований по применению сверхвысокочастотных (СВЧ) разрядов для разрушения и диагностики примесей фреонов в различных газах. Приведены оценки эффективности разрушения примесей с удельным содержанием более 10^{-9} в СВЧ-разрядах различных типов. Рассмотрены различные кинетические механизмы процессов разрушения. Предложен метод диагностики малых примесей фреонов в воздухе с использованием СВЧ-разряда.

В последнее время активно изучается возможность применения неравновесных форм разрядов для решения задач экологии атмосферы [1, 2]. К таким задачам относятся поиск эффективных способов нейтрализации вредных веществ как непосредственно на выходе технологических циклов, так и борьба с веществами, уже рассеянными в атмосфере; поиск возможностей для проведения оперативного экологического мониторинга. Особенно остро стоит вопрос о влиянии рассеянных в атмосфере фреонов на процессы, происходящие в озоновом слое Земли.

Настоящая работа является кратким обзором проведенных авторами экспериментальных и теоретических исследований по применению СВЧ-разрядов для разрушения и диагностики примесей фреонов в воздухе и других газах.

Разрушение примесей фреонов в инициированных СВЧ-разрядах

В экспериментах исследовалась эффективность разрушения примесей фреона-10 (CCl_4), -12 (CF_2Cl_2), -113 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$) и -114 ($\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$) с удельным содержанием $\eta > 10^{-3}$ в различных газах. Эксперименты проводились по схеме, показанной на рис. 1. СВЧ-излучение частотой 2,45 или 7 ГГц вводилось в камеру, внутри которой помещался реактор (кварцевая колба вместимостью $\approx 3 \text{ дм}^3$), заполненный газом (воздух, водород, аргон, пары воды) с примесью фреона при давлении $P = 3\text{—}750$ торр. Реактор соединялся с системой откачки, напуска и отбора проб. Разряд происходил внутри реактора при плотностях мощности СВЧ-излучения s от 1 до $4 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$. При малых s разряд представлял собой объемное шарообразное плазменное образование и поддерживался в условиях непрерывного облучения [3], при $s \sim 10^4 \text{ Вт/см}^2$ — создавался в импульсно-периодическом режиме (длительность импульсов 100—740 мкс, частота следования импульсов 0,2—1 Гц) и носил стримерный характер.

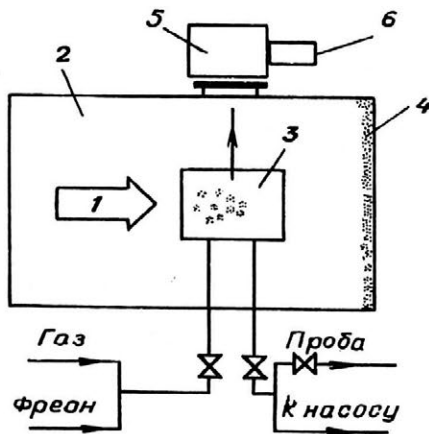


Рис. 1. Схема экспериментов:

1 — СВЧ-излучение; 2 — камера; 3 — реактор; 4 — СВЧ-нагрузка; 5 — монохроматор МДР-23; 6 — фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79

В ходе экспериментов определялось изменение содержания фреонов в результате обработки фреоно-воздушных смесей разрядом. Концентрация фреонов измерялась двумя способами: по интенсивности спектров поглощения на колебательных переходах молекул фреона (ИК-диапазон длин волн) либо по интенсивности эмиссионных спектров разряда в УФ-диапазоне.

В первом случае пробы обработанной в разряде смеси фотометрировались на ИК-спектрофотометре ИКС-29, полученный спектр сравнивался с опорным, т. е. спектром такой же по составу смеси, не подвергшейся обработке.

Во втором случае излучение разряда через флюоритовый иллюминатор поступало на вход монохроматора МДР-23 и детектировалось фотоэлектронным множителем ФЭУ-29 [4].

По результатам измерений определяли степень разложения α (отношение числа разрушенных молекул к их исходному числу) и среднюю энергетическую цену разложения молекулы фреонов ϵ (отношение энергии, подведенной к реактору, к числу разрушенных молекул).

Был также проведен анализ состава смесей воздух — фреон-113.

Для измерений использовался масс-спектрометр промышленного типа МХ-7304, обеспечивающий регистрацию масс в диапазоне 2—200 атм. ед. Спектры масс каждой смеси записывались до и сразу после воздействия (в течение 3—5 мин) разрядом. В регистрируемом спектре импульс ионного тока молекул фреона-113 отсутствовал, поэтому сравнительный анализ проводился по вычисляемым отношениям интенсивностей линий фиксируемых осколочных ионов к интенсивности линии иона с наибольшим выходом. Как показали измерения, такие отношения представляют собой практически постоянные величины до и после разряда. Изменение абсолютного значения импульса ионного тока сложных молекул после воздействия разряда на смесь характеризует степень их разложения.

При обработке воздуха с примесями фреонов разрядами обоих типов достигается снижение их содержания на порядок величины [5—7]. Энергетическая цена разложения ϵ в зависимости от исходного удельного содержания примеси в воздухе показана на рис. 2. Приведенные значения ϵ достигнуты при 80—90%-ном разложении. Отметим два обстоятельства. Во-первых, в стримерном разряде (1—4,8) ϵ , по-видимому, не зависит от условий разряда — плотности СВЧ-мощности, давления и типа разрушаемого соединения, что, впрочем, не противоречит высказанному в работе [6] предположению о том, что разрушение примесей происходит преимущественно в стримерах. Энергетическая цена для примесей с $\eta \sim 10^{-2}$ составляет 0,5—1 кэВ. Во-вторых, использование низкорогового разряда (5—7) существенно снижает ϵ , для примесей с $\eta \sim 10^{-2}$ энергетическая цена не

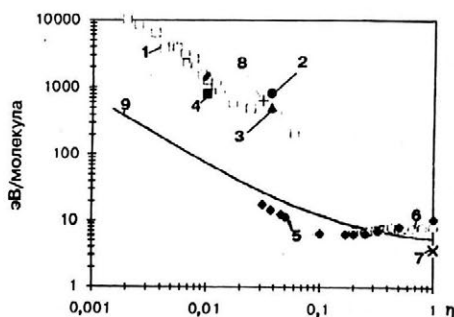


Рис. 2. Зависимость энергетической цены разложения ϵ фреонов от их удельного содержания в воздухе

№	Фреон	s , Вт/см ²	P , торр	Примечание
1	114	$6,5 \cdot 10^{-3}$	100	[4]
2	12	$4 \cdot 10^4$	100	[5]
3	114	$4 \cdot 10^4$	100	[5]
4	113	10^4	750	[4]
5	113	~ 1	10—120	[6]
6	10	~ 1	7,5—40	[6]
7	12	~ 1	16	[4]
8	12	$\approx 10^4$	100	[7]
9	10	Равновесное разложение при $T = 2000$ К (расчет)		[4]

превышает 20 эВ. Это обусловлено прежде всего чрезвычайно низкими уровнями плотности мощности, достаточной для поддержания этой формы разряда. Кривая 9 (см. рис. 2) получена по результатам расчета равновесного химического состава в системе воздух — фреон-10.

Учитывая, что молекула фреона-10 — одна из наиболее легко разлагающихся в семействе галогенуглеводородов, а температуре $T = 2000$ К соответствует минимум ϵ , эту кривую можно принять как оценку снизу для ϵ в термодинамически равновесных условиях разложения.

Энергетическая цена разложения примесей фреона-113 в различных газах в низкороговом разряде показана на рис. 3, а. Как видно из рисунка, результаты для смесей фреона с воздухом, водородом и парами воды при $\eta \geq 10^{-2}$ практически идентичны. Масс-спектрометрические измерения в смесях воздух — фреон-113 показали, что при $\eta \sim 10^{-2}$ основными продуктами разложения в низкороговом разряде являются CCl_2F , CCl_2F и $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_3$ примерно в равных долях, а при $\eta \approx 0,3$ — CCl_2F и $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_3$ в соотношении 2:3, т. е. основные каналы распада молекул фреона-113 — это разрыв связей С—С:



и отрыв атома хлора:

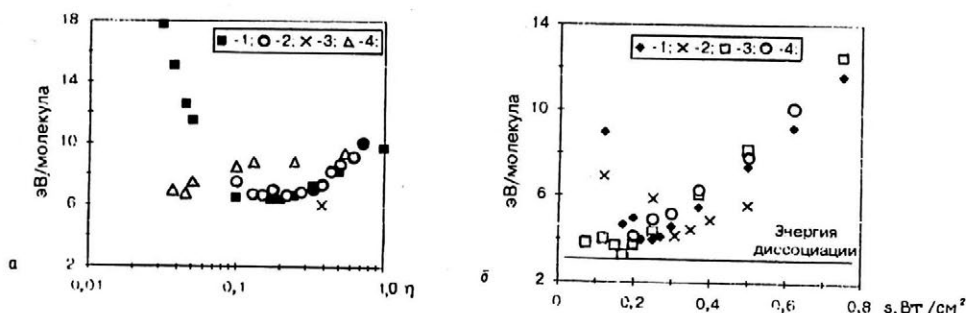
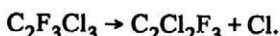


Рис. 3. Энергетическая цена разложения:

а — фреона-113 от его удельного содержания в различных газах (парциальное давление фреона 9,5 торр; $s \approx 1$ Вт/см²); 1 — воздух; 2 — водород; 3 — пары воды; 4 — аргон; б — фреонов от плотности мощности СВЧ-излучения

№	Фреон	η	P , торр
1	-10	0,36	20
2	-113	1	10
3	-12	1	16
4	-113	0,5	20

На рис. 3, б показаны зависимости энергетической цены разложения фреонов и их смесей с воздухом от плотности мощности СВЧ-излучения s . С уменьшением s энергетическая цена убывает до значений, соответствующих энергии диссоциации этих молекул, т. е. энергетический КПД процесса разложения при малых s достигает 100 %.

Применение иницированного СВЧ-разряда для диагностики примесей фреонов в воздухе

Спектроскопические исследования стримерного разряда показали [4], что малые примеси фреонов в воздухе приводят к появлению в эмиссионных спектрах

разряда полос $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ радикала CN (рис. 4, а, б). Появление простейшего углеродсодержащего соединения позволяет говорить о полной деструкции молекул фреонов в разряде. Было также установлено, что интенсивность излучения этих полос прямо пропорциональна удельному содержанию фреонов в диапазоне $\eta \approx (0,05-5) \cdot 10^{-2}$. Измерения динамики интенсивности CN ($B^2\Sigma - X^2\Sigma, 0-0$) в серии СВЧ-импульсов (см. рис. 4, в) показали, что для наработки CN характерны две стадии. На начальной стадии образование CN обусловлено выходом углерода преимущественно в результате разложения фреона. По мере разложения последнего и накопления углерода в конечных продуктах (CO, CO₂ и др.) т.е. в свою очередь, тоже начинают вносить вклад в образование CN, что приводит к замедлению спада и появлению тенденции выхода на постоянный уровень. Сам циан при этом не накапливается, поскольку быстро окисляется в реакциях $CN + O_2 \rightarrow CO + NO$; $CN + O_2 \rightarrow NCO + O$. Константы скорости этих реакций составляют $K = (1-10) \cdot 10^{-12}$ см³/с, т. е. время жизни радикала в воздухе при давлениях порядка атмосферного не превышает 100 нс.

Таким образом, в течение первых нескольких десятков импульсов изменение интенсивности свечения CN ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$) отражает изменение содержания фреона. Результаты (1) на рис. 2, полученные с использованием этого способа диагностики, хорошо согласуются с теми, что получены методом ИК-фотометрирования (2—4, 8).

Эффективность разрушения сверхмалых примесей фреонов в объемном самостоятельном СВЧ-разряде

В работе [1] было предложено разрушать фреоны, рассеянные в атмосфере, в объемном самостоятельном СВЧ-разряде. Из-за отсутствия экспериментальных данных по разрушению сверхмалых примесей с $\eta \sim 10^{-9}$, а именно такова оценка их содержания в атмосфере, в целях определения эффективности такого процесса

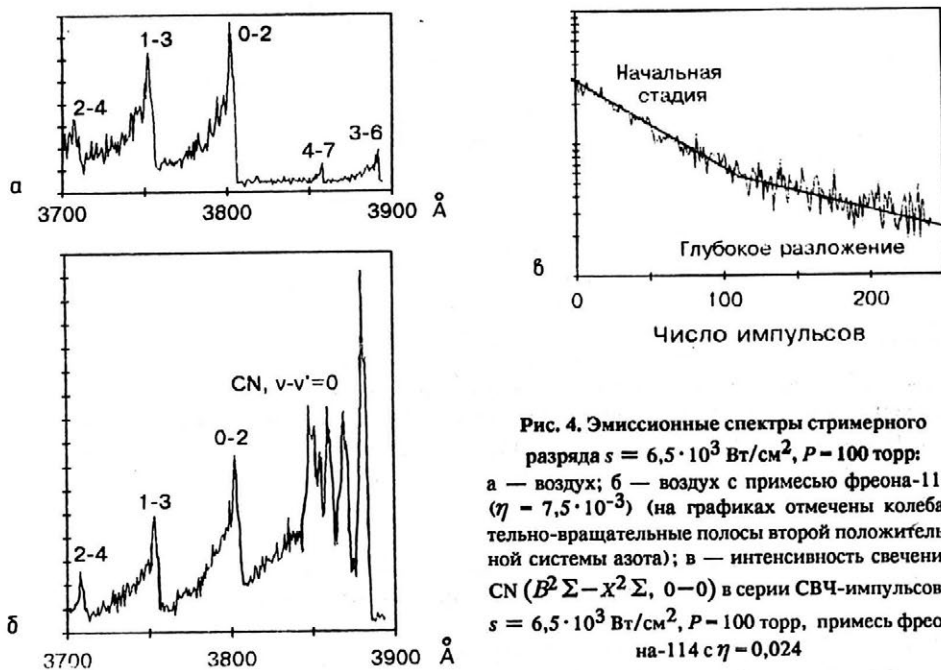


Рис. 4. Эмиссионные спектры стримерного разряда $s = 6,5 \cdot 10^3$ Вт/см², $P = 100$ торр: а — воздух; б — воздух с примесью фреона-114 ($\eta = 7,5 \cdot 10^{-3}$) (на графиках отмечены колебательно-вращательные полосы второй положительной системы азота); в — интенсивность свечения CN ($B^2\Sigma - X^2\Sigma, 0-0$) в серии СВЧ-импульсов: $s = 6,5 \cdot 10^3$ Вт/см², $P = 100$ торр, примесь фреона-114 с $\eta = 0,024$

было проведено численное моделирование кинетических механизмов разрушения фреонов в распадающейся плазме самостоятельного СВЧ-разряда [8]. Были рассмотрены два типа реакций, приводящих к разрушению молекул фреона: в результате диссоциативного прилипания электронов и при возбуждении молекул на уровне автодиссоциации в энергообменных столкновениях с возбужденными частицами.

В результате моделирования (детальное описание моделей дано в [8]) получены следующие оценки эффективности разложения фреонов: для $\eta = 10^{-9}$ энергетическая цена при степени разложения $\alpha \sim 10^{-1}$ оказывается весьма высокой $\epsilon > 10^6$ эВ; с ростом удельного содержания фреона ϵ снижается и при $\eta \sim 10^{-4}$ составляет $10^2 - 10^3$ эВ ($\alpha \sim 10^{-2}$).

Селективное колебательное возбуждение примесей фреонов в низкороговом разряде

Как показали эксперименты, минимальная энергетическая цена разложения примесей фреонов достигается в низкороговом разряде. В то же время известно, что наиболее эффективное разложение многоатомных молекул происходит в результате их колебательного возбуждения. При значениях приведенной напряженности электрического поля, характерной для низкорогового разряда ($E/N \sim 10 T_d$, где E — электрическая напряженность; N — концентрация молекул), основная доля разрядного энерговклада идет в колебательное возбуждение примеси [9]. Этот вывод основан на результатах численного моделирования функций распределения электронов по энергиям в разрядной плазме воздуха с примесями фреонов. Доли энерговклада, идущие в различные типы возбуждений молекул, показаны на рис. 5 для воздуха с 3%-й примесью фреона-14 (CF_4). Как видно из рисунка, более половины вкладываемой в разряд энергии расходуется на колебательное возбуждение сравнительно небольшого количества примеси.

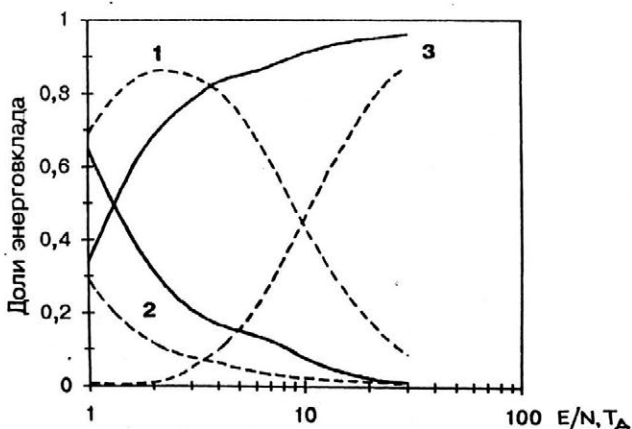


Рис. 5. Доли энерговклада в различные возбуждения: 1 — колебательное возбуждение молекул фреона-14; 2 — суммарное вращательное возбуждение N_2 и O_2 ; 3 — суммарное колебательное возбуждение N_2 и O_2 . Сплошные кривые — воздух; штриховые — воздух с 3% фреона-14

Основываясь на этих результатах, в работе [10] была численно исследована эволюция запасенной колебательной энергии примеси фреона-14. Был рассмотрен алгоритм создания разряда в импульсе со ступенчатой огибающей, когда в коротком надпробойном импульсе происходит наработка электронов с дальнейшим подогревом распадающейся плазмы при более низких значениях E/N . На основе моделирования определены условия, при которых достигается наибольший колебательный энергоклад в примесь: $P = 100-150$ торр, $E/N = 6-8$ Т_д. Получена также нижняя оценка энергетической цены разложения в результате колебательного возбуждения, составляющая ≈ 5 эВ/молекула, т. е. порядка тех значений, что были зафиксированы в экспериментах с низкороговым разрядом.

Выводы

На основании результатов экспериментов можно говорить о возможности весьма эффективного разрушения примесей фреонов с удельным содержанием $\sim 10^{-2}$ в низкороговом СВЧ-разряде, при котором достигается снижение исходной концентрации примеси более чем на порядок величины при энергетической цене разложения до 20 эВ/молекула. Результаты численного моделирования кинетики электронов и колебательной кинетики примесей фреона в полях с приведенной электрической напряженностью, характерной для низкорогового разряда, позволяют думать о колебательном возбуждении молекул примеси как об основной причине, приводящей к разложению.

Оценки энергетической цены разрушения ультрамалых примесей фреонов в плазме объемного самостоятельного СВЧ-разряда, сделанные на основе численного моделирования кинетики их разложения, показывают пока весьма низкую эффективность такого процесса.

Предложенный метод диагностики примесей фреонов в воздухе по интенсивности излучения разряда в полосах CN ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$) позволяет осуществлять в едином процессе реального времени разрушение фреонов и контролировать их содержание.

В целом можно утверждать, что СВЧ-разряды являются эффективным средством в решении задач очистки газов от вредных примесей.

Литература

1. Аскарьян Г. А., Батанов Г. М., Бархударов А. Е. и др./Физика плазмы. 1992. Т. 18. Вып. 9. С. 1198—1210.
2. Радиационно-плазмохимические методы в экологии. — М., МРТИ, 1989. — 104 с.
3. Бровкин В. Г., Колесниченко Ю. Ф. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 2. С. 194—196.
4. Колесниченко Ю. Ф., Хмара Д. В. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 24. С. 22—25.
5. Brovkin V. G., Kolesnitchenko Yu. F., Khmara D. V., in Contrib. Papers of Intern. school-seminar Nonequilibrium Processes and Their Applications. — Minsk, 1994. P. 104—105.
6. Бровкин В. Г., Васильев К. Б., Воронин А. Н. и др. // В сб.: Радиофизика. — М., МРТИ, 1995.
7. Brovkin V. G., Kolesnitchenko Yu. F., Khmara D. V. Strong Microwaves in Plasmas, 2-d International Workshop. — Nizhny Novgorod. Russia. 1993. V. 1. P. 104.
8. Колесниченко Ю. Ф., Хмара Д. В. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 10. С. 36—41.
9. Гордеев О. А., Хмара Д. В. // В сб.: Радиофизика. — М., МРТИ, 1995.
10. Khmara D. V. in Contrib. Papers of Intern. School-seminar Nonequilibrium Processes and Their Applications. — Minsk, 1994. P. 142—143.

Работа доложена на Международной конференции "Микроволновая плазма и ее применения".

MICROWAVE DISCHARGES APPLICATION FOR FREONS IMPURITIES IN AIR AND OTHER GASES DECOMPOSITION AND DIAGNOSTICS

V. G. Brovkin, Yu. F. Kolesnitchenko, D. V. Khmara

Moscow Radiotechnical Institute RAS, Moscow, Russia

Short review of the experimental and theoretical researches of the microwave discharges application for freons impurities in various gases decomposition and diagnostics is given. The evaluations of decomposition efficiency for the impurities with partial contents more than 10^{-9} in various types of microwave discharge is adduced. The various kinetic mechanisms of decomposition processes are considered. The method of diagnostics of small freons impurities in air using the microwave discharge is proposed.