

К.А. Боярчук, А.В. Карелин, Р.В. Широков

**Компьютерное моделирование очистки дымовых газов***Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн РАН, г. Троицк Московской обл.  
Институт общей физики РАН, г. Москва*

Поступила в редакцию 23.10.2001 г.

Построена подробная нестационарная кинетическая модель смеси  $N_2-O_2-H_2O-CO_2-SO_2$ . Приведены результаты расчетов, моделирующих воздействие на смесь стационарного электронного пучка, и сравнения с экспериментальными данными. Выявлены основные механизмы удаления из смеси вредных примесей и обсуждены причины интенсификации процессов очистки дымовых газов.

Экспериментальное исследование воздействия ионизирующего излучения на химический состав атмосферного воздуха Земли ведется давно. Интерес исследователей направлен прежде всего на изучение влияния (возможности влияния) человеческой деятельности на окружающую среду. Обсуждаются процессы загрязнения и очистки атмосферного воздуха от вредных примесей. Одним из эффективных методов удаления из дымовых газов оксидов серы и азота является их облучение пучками электронов. Из последних работ можно привести [1].

Результаты экспериментов, естественно, пытались трактовать, обсуждать, моделировать. Однако крупных моделей, учитывающих большое количество компонент и решающих большое число кинетических уравнений, по нашим данным, нет. Как правило, рассматриваются простые смеси типа азот – кислород или кислород – вода (см., например, [2–5]), когда же говорят о сложных смесях и о реальной атмосфере, то уверенно выделяют лишь некоторые, явные или экспериментально подтвержденные процессы (см., например, обзор [6]).

Целями данной работы являются, во-первых, тестирование кинетической модели  $N_2-O_2-H_2O-CO_2-SO_2$  смеси, во-вторых, выяснение механизмов воздействия электронного пучка на модельную смесь. Облегчает работу то, что эксперименты проводятся, как правило, на модельных смесях и подробное описание условий эксперимента позволяет воспроизводить их в теоретической модели. Единственная сложность заключается в том, чтобы моделируемый энерговыход в смесь от пучка соответствовал реальному энерговыходу, а последний, в свою очередь, – цифрам плотности тока пучка и энергии электронов, указываемым в статьях экспериментаторами.

**Описание кинетической модели смеси  $N_2-O_2-H_2O-CO_2-SO_2$** 

Представляемая здесь кинетическая модель использовалась ранее для чисто теоретических оценок [7, 8], проводимых с помощью комплекса программ

«ПЛАЗЕР». К настоящему времени она дополнена множеством новых плазмохимических реакций для смеси  $N_2-O_2-H_2O-CO_2$  и расширена за счет реакций с участием компонент примеси  $SO_2$ . Комплекс «ПЛАЗЕР» позволяет на основе вводимого набора характеристик плазмохимических реакций и других необходимых параметров сформировать модель релаксации выбранной среды с накачкой жестким ионизатором. Построенная модель позволяет проводить количественные расчеты ионного состава и заселенностей электронных состояний атомов, молекул и ионов  $N_i$ , а также значений электронной  $T_e$  и газовой  $T_g$  температур в нестационарном режиме в соответствии с кинетическими уравнениями:

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_k v_{ik} M_k + \sum_{m,l} a_{im} N_m N_l (M_k, N_e) - \sum_l b_{li} N_i N_l (M_k, N_e),$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{3}{2} N_e T_e \right) = \sum_{i,k} v_{ik} M_k \Delta T_{ik} + \sum_{i,n} c_{in} N_i N_n \Delta T_{in} - \sum_k \sigma_k v_e M_k N_e T_e,$$

где  $M_k$  – нейтральные молекулы смеси (азот, кислород, пары воды, углекислый газ);  $v_{ik}$  – частоты процессов ионизации и возбуждения этих молекул внешним источником (в данном случае – электронным пучком), ведущих к наработке ионизованных и возбужденных компонент смеси  $N_i$ ;  $a_{im}$  – константы скоростей реакций образования компонент  $N_i$  из компонент  $N_m$  (переходы между возбужденными состояниями при неупругих соударениях с нейтральными частицами  $N_l$  и электронами  $N_l = N_e$ , конверсия и диссоциация ионов, диссоциативная и тройная рекомбинация ионов (для трехчастичных реакций добавляется множитель  $M_k$  или  $N_e$ ), ион-ионная рекомбинация, прилипание ( $N_l = N_e$ ) и отлипание электронов к частицам газа, реакции Пеннинга на нейтральных

частицах, реакции перезарядки ионов на атомах и молекулах и др.);  $b_{li}$  – константы скоростей реакций увода компонент  $N_i$  из смеси при столкновениях с другой частицей  $N_l$  или электроном  $N_e$ ;  $c_{in}$  – константы скоростей реакций с участием электронов, приводящих к изменению максвелловской температуры  $T_e$  последних;  $\Delta T_{ik}$ ,  $\Delta T_{in}$  – энергия, приобретаемая или теряемая электронами в процессах ионизации, рекомбинации, при(от-)липания электронов и так далее при участии любой другой частицы  $N_n$ , включая электрон;  $\sigma_k$  – сечения упругих соударений электронов с молекулами  $M_k$ , охлаждающих электроны;  $v_e$  – скорость электронов в максвелловском распределении. Концентрация электронов  $N_e$  определяется из условия квазинейтральности образующейся плазмы. Частоты ионизации и возбуждения компонент смеси  $\nu_{ik}$  рассчитываются исходя из конкретных данных о параметрах электронного пучка и о строении соответствующей молекулы.

Тестируется модель на комплексе экспериментов, проведенных в Японии на протяжении десятка лет с различными смесями, начиная с простейшей  $\text{NO}-\text{N}_2$  и кончая добавками углеводородов. Обзор этих работ содержится в [2]. Смесь прокачивалась через литровую емкость, которая облучалась непрерывным пучком электронов с энергией 1,5 МэВ и током 2 мА. Мощность энерговыклада пучка в смесь составляла 0,29 Мрад/с (поглощенная доза излучения).

### Смесь $\text{NO}(\text{NO}_2)-\text{N}_2$

В ходе вычислений получены следующие результаты. Рис. 1 демонстрирует поведение примесей  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в смеси азота с молекулами  $\text{NO}$  (далее на всех

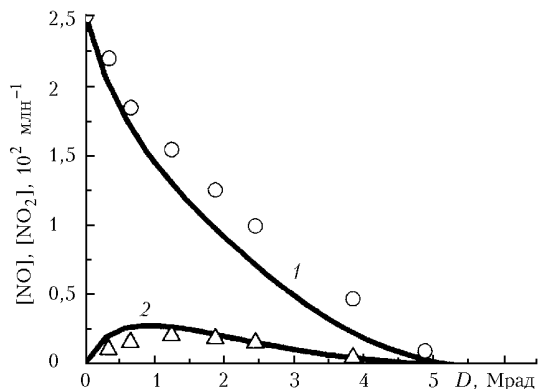
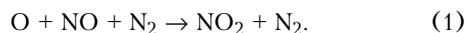


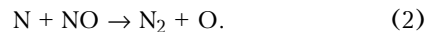
Рис. 1. Зависимости концентраций  $\text{NO}$  (1) и  $\text{NO}_2$  (2) от поглощенной дозы  $D$  в  $\text{NO}-\text{N}_2$ -смеси при начальной концентрации  $\text{NO}$   $[\text{NO}]_0 = 250 \text{ млн}^{-1}$ , температуре смеси  $T_g = 100^\circ\text{C}$  (значки – эксперимент, кривые – расчет)

рисунках значками отмечены результаты экспериментов [2], результаты наших расчетов – кривыми, концентрации примесей определяются как число частиц на миллион частиц фонового газа: ppm или  $\text{млн}^{-1}$ , начальная концентрация молекул  $\text{NO}$  составляет  $250 \text{ млн}^{-1}$ , температура смеси  $T_g = 100^\circ\text{C}$ . Спад концентрации  $\text{NO}$  и первоначальный рост концентрации  $\text{NO}_2$  объясняются ассоциацией молекул

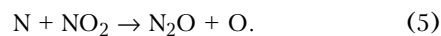
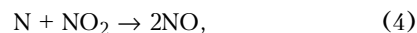
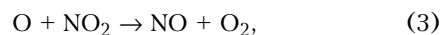
$\text{NO}$  с атомарным кислородом при участии азота как третьей частицы:



Понятно, что источником атомов кислорода служат молекулы  $\text{NO}$ . Определяющей реакцией в уничтожении окислов азота и наработке атомарного кислорода является реакция



В свою очередь, атомы азота образуются под прямым воздействием электронов пучка из молекулярного. С ростом дозы концентрация  $\text{NO}_2$  спадает за счет реакций



На рис. 2 представлено поведение во времени трех компонент  $\text{NO}_2-\text{N}_2$  смеси. Здесь убыль молекул  $\text{NO}_2$  и рост  $[\text{NO}]$  происходят в реакциях (3) и (4),

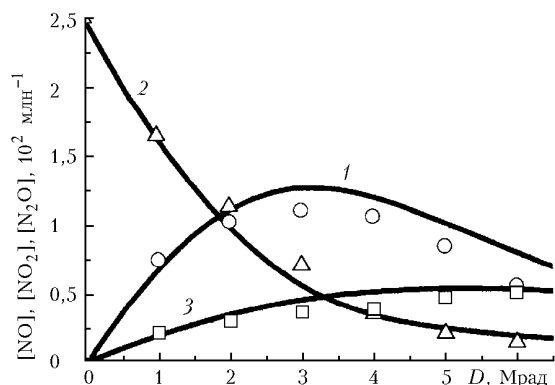
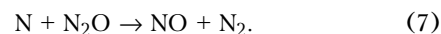
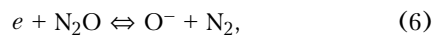


Рис. 2. Зависимости концентраций  $\text{NO}$  (1),  $\text{NO}_2$  (2) и  $\text{N}_2\text{O}$  (3) от поглощенной дозы  $D$  в  $\text{NO}_2-\text{N}_2$ -смеси ( $[\text{NO}_2]_0 = 250 \text{ млн}^{-1}$ ,  $T_g = 100^\circ\text{C}$ )

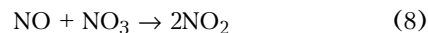
дальнейший спад  $[\text{NO}]$  – в реакциях (1) и (2), наработка молекул  $\text{N}_2\text{O}$  – прежде всего в реакции (5), при дальнейшем действии пучка  $[\text{N}_2\text{O}]$  будет спадать за счет реакций



Концентрация электронов в смеси во время действия пучка превышает  $10^{10}/\text{см}^3$ .

### Смесь $\text{NO}-\text{N}_2-\text{O}_2$

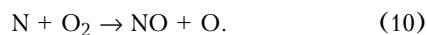
При добавлении в смесь кислорода эффективность удаления оксидов азота заметно снижается, причем при малых начальных концентрациях  $\text{NO}$  идет даже их наработка. Появляются дополнительные каналы преобразования молекул  $\text{NO}_2$ :



и



Именно присутствие в смеси электроотрицательного кислорода ведет к образованию молекул  $\text{NO}_3$  и усилению роли отрицательных ионов в кинетике плазмы с одновременным уменьшением концентрации электронов ниже  $5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ . Рост  $[\text{NO}]$  после закономерного спада при небольших начальных концентрациях объясняется также наличием кислорода и подключением канала наработки:



При больших же  $[\text{NO}]_0$  этот канал просто не чувствуется на фоне мощных потоков по каналам (8), (9), (1), (4), (2) и (3).

### Смесь $\text{NO}-\text{N}_2-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$

Далее в [2] приводятся результаты воздействия электронного пучка на влажные смеси, содержащие 12% кислорода. На рис. 3 даны кривые концентраций  $\text{NO}$  как функции поглощенной дозы в сухой и влажных смесях. Отсутствие экспериментальных точек для сухой смеси и наличие только кривой в [2] не объясняются; поведение приведенной ими в [2] кривой

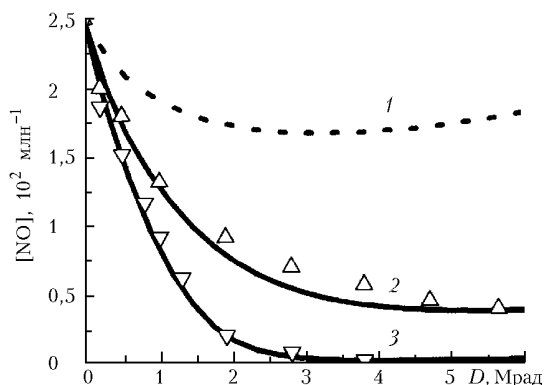
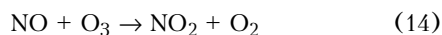
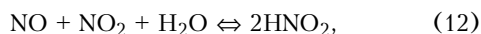


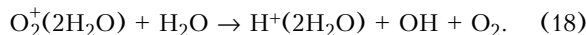
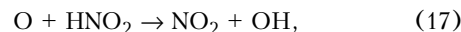
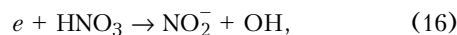
Рис. 3. Зависимости концентрации  $\text{NO}$  от поглощенной дозы для  $[\text{NO}]_0 = 250 \text{ млн}^{-1}$  при различных концентрациях паров воды: 1 – сухая смесь; 2 –  $[\text{H}_2\text{O}] = 2,2\%$ ; 3 –  $[\text{H}_2\text{O}] = 12,9\%$  (содержание кислорода 12%, азота – от 75 до 88%,  $T_g = 120^\circ \text{C}$ )

аналогично полученной и приведенной нами на рис. 3. Как видно, добавление паров воды увеличивает эффективность удаления из смеси окислов азота. Стоит отметить, что молекул  $\text{NO}_2$  накапливается во влажной смеси не более  $100 \text{ млн}^{-1}$ . В связи с наличием в модельной смеси паров воды и 12% кислорода картина плазмохимических реакций существенно меняется. Баланс различных компонент смеси выстраивается, помимо уже упоминаемых выше, за счет реакций:



( $\text{M}$  – любая третья частица), при этом основным реальным каналом удаления  $\text{NO}$  остается реакция (2). Основными источниками радикалов  $\text{OH}$ , как это ни

странно на первый взгляд, являются никем ранее не рассматриваемые в таких задачах реакции:



Здесь на первый план выходят именно *плазмохимические* реакции. В зависимости от количества паров воды эти реакции меняются местами в смысле своей значимости. Реакция же (14) начинает играть роль именно при таких высоких концентрациях кислорода, когда начинается интенсивное озонобразование.

На рис. 4 приведено поведение отношения  $[\text{NO}]/[\text{NO}]_0$  при фиксированном содержании паров воды в смеси для различных начальных  $[\text{NO}]$ . Удаление окислов азота эффективнее происходит при низком

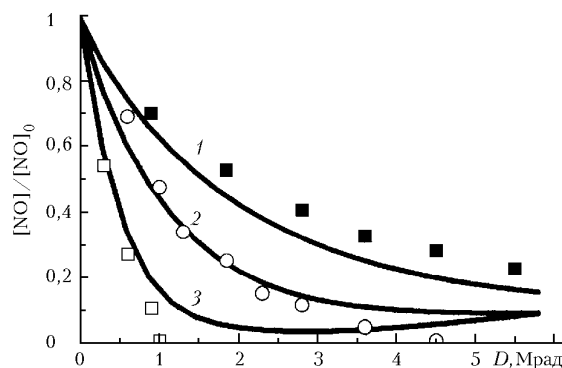


Рис. 4. Зависимости отношения конечной (после облучения) к начальной концентрации  $\text{NO}$  от  $D$  для различных  $[\text{NO}]_0$ : кривая 1 –  $500 \text{ млн}^{-1}$ , 2 –  $250$  и 3 –  $100 \text{ млн}^{-1}$  при содержании воды 8,3%, кислорода 12%, азота 79,7%,  $T_g = 120^\circ \text{C}$

начальном содержании примеси  $\text{NO}$ . Дело в том, что, как указывают сами авторы [2], увеличение содержания кислорода в смеси с 3 до 12% повышает степень очистки и ответственным за это является процесс (8). Наблюдаемые на расчетных кривых «задиры» хвостов для малых  $[\text{NO}]_0$  объясняются все той же реакцией (10) наработки  $\text{NO}$ , которая в реальных условиях, может быть, чем-нибудь компенсируется при наличии в смеси паров воды.

### Смесь $\text{NO}-\text{N}_2-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}$

Далее в [2] рассматривается влияние добавок монооксида углерода и водорода на очистку дымовых газов. Рис. 5 демонстрирует качественное влияние наличия в смеси молекул  $\text{CO}$ . Добавление и рост концентрации примеси ускоряют очистку смеси от молекул  $\text{NO}$ , но увеличивают при этом содержание в смеси молекул  $\text{NO}_2$ . Нарботка  $\text{NO}_2$  происходит по интересной схеме (рис. 6,а): начиная с молекул  $\text{NO}_3$ , при содействии радикалов  $\text{NO}$  и  $\text{HO}_2$  цепочка замыкается на некоем равновесии между молекулами  $\text{NO}_2$  и  $\text{HNO}_3$ . При этом такой механизм работает как в присутствии

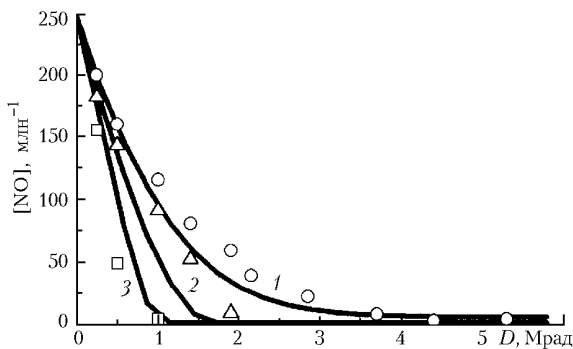


Рис. 5. Зависимости  $[NO]$  от  $D$  при  $[NO]_0 = 250 \text{ млн}^{-1}$ ,  $O_2$  (12%),  $H_2O$  (8%),  $N_2$  (78,8–80%) для различных содержаний  $CO$ : 1 – 0% (○ – эксперимент); 2 – 0,29% (Δ); 3 – 1,17% (□);  $T_g = 120 \text{ }^\circ\text{C}$

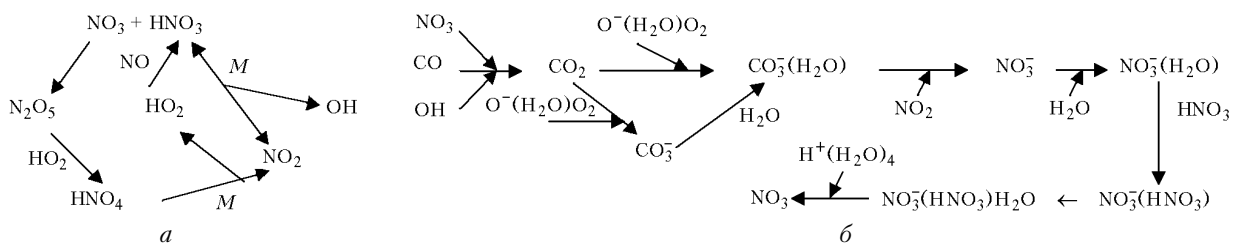


Рис. 6. Схема наработки  $NO_2$  в смеси  $NO-N_2-O_2-H_2O-CO$  (а) и  $NO_3$  с участием  $CO$ -цикла (б)

примеси  $CO$ , так и без нее. Отличие состоит в том, что если без  $CO$  образование  $NO_3$  идет по простому каналу ассоциации молекул  $NO$  и  $O_2$  при участии третьей частицы, то при добавлении в смесь  $CO$  к этому каналу подключается другой, более экзотический, но и более мощный (рис. 6,б). Именно этот канал и приводит к незначительной разнице в положении кривых, описывающих поведение  $[NO_2]$ . Что касается рис. 5, то интенсификация процесса удаления  $NO$  с молекулами  $CO$  связана, видимо, с увеличением концентраций свободных радикалов  $OH$ ,  $HO_2$  и других, но как это происходит, выяснить пока не удалось.

### Смесь $N_2-O_2-H_2O-SO_2$

Рис. 7 показывает результаты исследования влияния на удаление окислов серы  $SO_2$  добавления в смесь

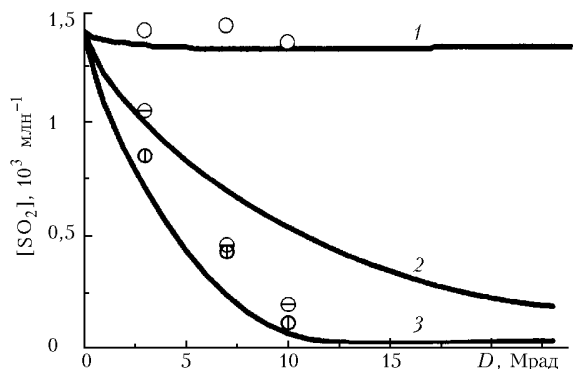
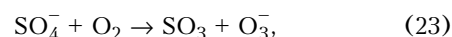
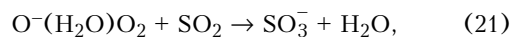


Рис. 7. Зависимости  $[SO_2]$  от поглощенной дозы при  $[SO_2]_0 = 1400 \text{ млн}^{-1}$ ,  $O_2$ (20%),  $N_2$  (71,9–79,8%) для различных содержаний паров  $H_2O$ : 1 – 0% (○); 2 – 0,26% (⊖); 3 – 0,53% (⊗);  $T_g = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

паров воды. На первый взгляд, совпадение результатов расчетов и экспериментов довольно неточное, однако качественно увеличение роли паров воды в очистке прослеживается и в экспериментальных данных. Из основных каналов удаления окислов приведем следующие:



однако молекулы  $SO_3$  способны снова образовывать молекулы  $SO_2$  в реакции с атомарным кислородом. Понятно, что именно пары воды играют решающую роль в удалении окислов серы, и то, что это слабо проявляется в эксперименте, может быть объяснено перенасыщением модельной смеси этими парами.

### Заключение

Создана подробная нестационарная кинетическая модель атмосферного воздуха в смеси  $N_2-O_2-H_2O-CO_2-SO_2$ . Модель прошла успешное тестирование на обширных экспериментальных данных. Получено хорошее согласие результатов проведенных расчетов с результатами экспериментов. Уточнен и расширен список процессов, играющих основную роль при очистке дымовых газов от вредных примесей под действием релятивистского электронного пучка, для различных условий в различных смесях. Теоретически подтверждено, что наличие в смеси примесей паров воды, угарного газа и больших количеств кислорода значительно повышает эффективность очистки дымовых газов от примесей  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ . Стоит отметить, что последние эксперименты [1] указывают на большую эффективность очистки дымовых газов импульсными электронными пучками по сравнению со стационарными.

Построенная модель может быть успешно использована для понимания и предсказания результатов экспериментов по облучению атмосферного воздуха жестким ионизирующим излучением (не только электронными пучками: стационарными и импульсными, но и коротковолновым электромагнитным излучением; заряженными продуктами ядерных реакций).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-02-17140 и 01-02-06234).

1. Денисов Г.В., Кузнецов Д.Л., Новоселов Ю.Н., Ткаченко Р.М. Влияние оксидов азота на удаление диоксидов серы из дымовых газов импульсными пучками электронов // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 12. С. 1–5.
2. Tokunaga O., Suzuki N. Radiation Chemical Reactions in  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$  Removals from Flue Gas // Radiat. Phys. and Chem. 1984. V. 24. № 1. P. 145–165.
3. Бицадзе К.В., Вецо В.М., Лопанцева Г.Б., Нанартвич А.П., Паль А.Ф., Первознов А.Ф., Попова Т.Е., Старостин А.Н., Филиппов А.В. Исследование характеристик несамостоятельного разряда в азоте с примесями кислорода и воды // Физ. плазмы. 1985. Т. 11. № 3. С. 352–360.
4. Koshi M., Yoshimura M., Fukuda K., Matsui H., Saito K., Watanabe M., Imamura A., Congxiang Chen. Reactions of  $\text{N}^4(\text{S})$  atoms with  $\text{NO}$  and  $\text{H}_2$  // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 12. P. 8703–8708.
5. Бычков В.Л., Юровский В.А. Моделирование пучковой плазмы паров воды // Теплофиз. высоких температур. 1993. Т. 31. № 1. С. 8–17.
6. Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурина М.В., Зерфиров Н.С. Современная химия оксида азота (I) // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 107–121.
7. Boyarchuk K.A., Karelin A.V., and Shematovich V.I. On a Possible Mechanism for the Formation of Oxygen Atmospheres on Jupiter's Icy Satellites // Solar System Research. 2000. V. 34. № 1. P. 15–23.
8. Боярчук К.А., Веселовский И.А., Карелин А.В., Широков Р.В. Исследование локальных флуктуаций концентрации атмосферного озона по данным лидарных измерений // Тезисы докл. симпозиума «Лазеры на парах металлов». Лазаревское, сентябрь, 2000. Ростов-на-Дону: КМЦ «Колибри», 2000. С. 35.

*K.A. Boyarchuk, A.V. Karelin, and R.V. Shirokov. Computer modeling of smoke gas purification.*

A comprehensive nonstationary kinetic model of  $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-SO}_2$  mixture is constructed. The calculation results, simulating the impact of stationary electronic beam on the mixture, are presented, as well as their comparison with experimental data. Main mechanisms of removal of deleterious impurities from the mixture are demonstrated. The causes of intensification of smoke gases purification are discussed.