ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2021, том 55, № 6, с. 487–492

ПЛАЗМОХИМИЯ

УДК 66.088 537.523.9

ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА В МИКРОВОЛНОВЫХ РАЗРЯДАХ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2021 г.
А. И. Бабарицкий[a], М. Б. Бибиков[a], С. А. Дёмкин[a], А. С. Московский[a], Р. В. Смирнов[a, *], Ф. Н. Чебаньков[a]

[a] *НИЦ "Курчатовский институт", пл. Курчатова, д. 1, Москва, 123182 Россия*

**E-mail: smirnov_rv@nrcki.ru*

Поступила в редакцию 11.05.2021 г.
После доработки 01.07.2021 г.
Принята к публикации 06.07.2021 г.

В работе представлены результаты экспериментального исследования окисления азота воздуха в стационарном и импульсном микроволновых разрядах атмосферного давления. На основе расчета термодинамических и кинетических характеристик процесса проведен анализ его энергетической эффективности в используемых разрядах. Продемонстрирована возможность получения NO с низким содержанием NO_2 для медицинских применений.

Ключевые слова: связывание азота, окисление азота, монооксид азота, микроволновый разряд

DOI: 10.31857/S0023119321060024

ВВЕДЕНИЕ

Окисление азота продолжает привлекать внимание исследователей как один из перспективных путей использования практически неисчерпаемого запаса этого элемента в атмосфере. Реакция окисления азота протекает согласно следующему уравнению:

$$1/2N_2 + 1/2O_2 \rightarrow NO \quad \Delta H^\circ = 90.29 \text{ кДж/моль}. \quad (1)$$

В равновесных условиях заметный выход NO наблюдается лишь при температурах в несколько тысяч градусов (см. ниже). Если продукты охладить достаточно быстро, то обратная к (1) реакция не протекает. При нормальных условиях NO окисляется до NO_2. Путем поглощения NO_2 водой может быть получена азотная кислота. В начале XX в. перспективы скорого истощения залежей натриевой и калиевой селитры стимулировали поиск альтернативных способов получения азотных удобрений. Был разработан и внедрен промышленный процесс окисления азота в дуговом разряде (Биркеланд–Эйде, 1903). К концу 1920 годов каталитический процесс синтеза аммиака (Габер–Бош, 1913), как экономически более эффективный, вытеснил плазменный способ. За прошедшее столетие были проведены многочисленные исследования с целью улучшения характеристик плазменного процесса. В работах [1, 2] представлен обзор результатов этих исследований. В настоящее время в крупнотоннажном производстве плазменный процесс по-прежнему не может конкурировать с процессом Габера–Боша из-за высоких энергозатрат и относительно низкого выхода продукта.

Другое активно развивающееся направление связано с использованием монооксида азота в медицине [3] для терапии легочных заболеваний и стерилизации ран. Как показано в обзоре [3], практически удобно и экономически целесообразно синтезировать NO на месте из воздуха с помощью плазменного процесса. Основной задачей при этом является обеспечение полного отсутствия во вдыхаемых смесях токсичных соединений NO_2 и озона. Для этого необходимо, во-первых, обеспечить малую величину отношения $[NO_2]/[NO]$ на выходе плазменного процесса, и, во-вторых, устранить NO_2 с помощью его каталитического разложения и селективной адсорбции. Дополнительным требованием к плазменному процессу является отсутствие загрязнения продуктов частицами металла из-за дуговой и искровой эрозии электродов или катодного распыления. В данном применении ввиду малых требуемых количеств NO проблема энергозатрат не стоит столь остро.

В работе использованы микроволновые разряды атмосферного давления. Особенностью данных разрядов является независимость объемно-плазменного процесса от процессов на электродах. Это обеспечивает отсутствие загрязнений в продуктах и высокий ресурс плазмотрона. Работа при атмосферном давлении существенно упрощает требования к оборудованию.

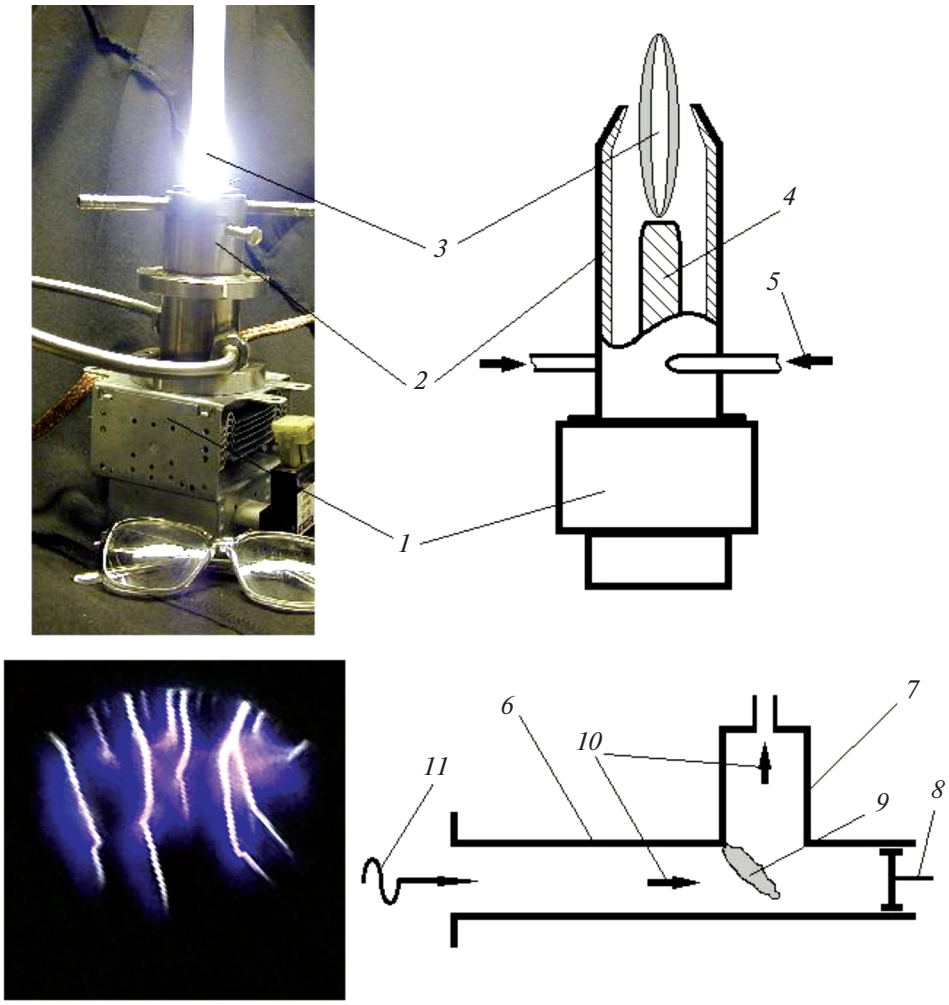

Рис. 1. Внешний вид разряда и схема стационарного (вверху) и импульсного (внизу) микроволновых плазмотронов. *1* – магнетрон от микроволновой печи; *2* – стационарный плазмотрон; *3* – плазмоид разряда; *4* – центральный электрод; *5* – ввод газа с закруткой; *6* – прямоугольный волновод; *7* – цилиндрический участок; *8* – волноводный поршень; *9* – плазма импульсного разряда; *10* – поток воздуха; *11* – ввод СВЧ-излучения.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК

На рис. 1 представлена фотография (слева вверху) стационарного плазмотрона типа “микроволновая свеча”, фотография импульсно-периодического разряда (слева внизу) и схемы, описывающие конфигурацию исследуемых микроволновых разрядов. Для создания стационарного разряда использовали магнетрон *1* (1 кВт, 2.45 ГГц) от бытовой микроволновой печи. Стационарный плазмотрон *2* представляет собой коаксиальную линию, непосредственно продолжающую коаксиальный выход магнетрона. Плазмоид разряда *3* формируется в газодинамической тени от центрального электрода *4*. Поток воздуха *5* поступает в плазмотрон с тангенциальной закруткой, обеспечивающей осевую стабилизацию разряда.

Импульсно-периодический разряд осуществляли в волноводном тракте *6* сечением 10 × 23 мм. Цилиндрический участок *7* с внутренним диаметром 17 мм, впаянный в волновод *6*, и волноводный поршень *8* образовывали локальное усиление электрического поля и возникновение разряда в области *9*. Поток воздуха *10* пропускали через волновод. Разряд возникал под действием импульсного СВЧ-излучения *11*. В качестве источника излучения использовали магнетрон МИ-146-I (частота излучения 9 ГГц, импульсная мощность до 150 кВт, длительностью импульса 1 мкс, частота повторения импульсов 1 кГц), нагруженный на волноводную линию, оснащенную ферритовым циркулятором, который направлял отраженную мощность в согласованную водяную нагрузку. В каждом импульсе разряд образует несколько тонких плазменных каналов, как показано на рис. 1 слева внизу (размер фотографии 18 × 18 мм).

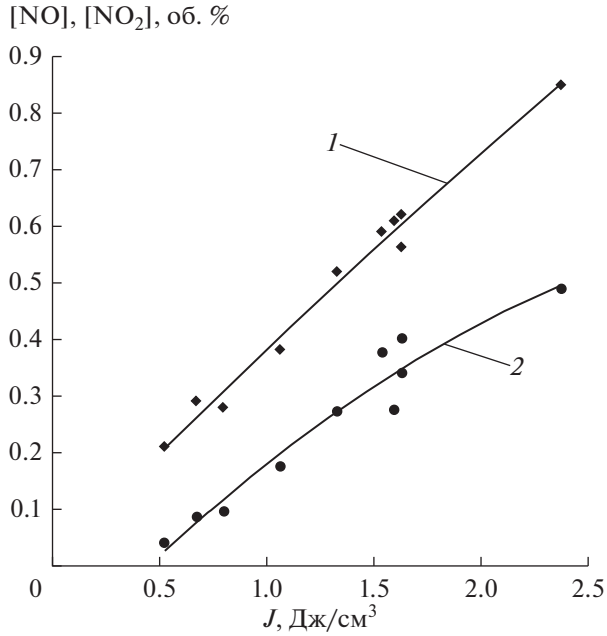

Рис. 2. Зависимость содержания NO и NO_2 на выходе стационарного микроволнового плазмотрона от величины удельного энерговклада. *1* – NO; *2* – NO_2.

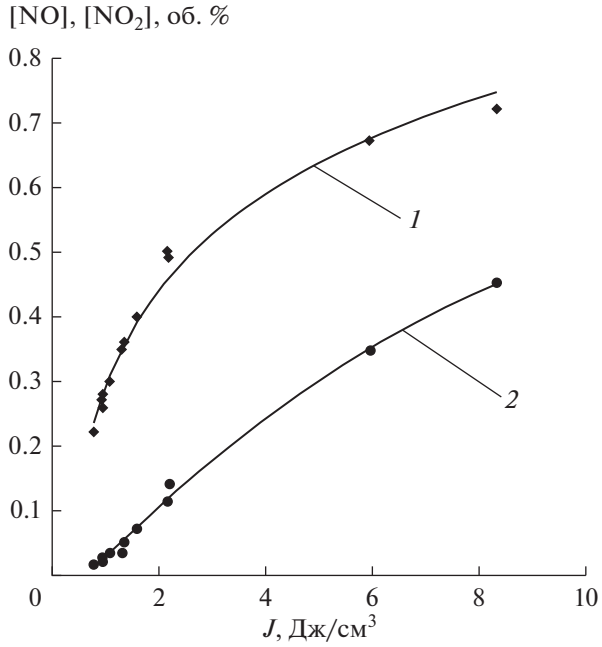

Рис. 3. Зависимость содержания NO и NO_2 на выходе импульсного микроволнового плазмотрона от величины удельного энерговклада. *1* – NO; *2* – NO_2.

Эксперименты проводили следующим образом. Подавали требуемый расход воздуха от компрессора, инициировали разряд, устанавливали заданный режим мощности, генерируемой магнетроном. В импульсном разряде с помощью волноводного поршня осуществляли настройку максимального поглощения разрядом СВЧ-излучения (~90%). На выходе продукты охлаждали и измеряли содержание оксидов азота с помощью газоанализаторов “Кедр-1А” (0–1 об.% NO) и “Tantek-Клен-1-NO_x”.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 2 представлена зависимость концентрации NO (кривая *1*) и NO_2 (кривая *2*) от удельного энерговклада разряда для стационарного микроволнового разряда. Удельный энерговклад определяли как отношение мощности, поглощенной разрядом, к расходу воздуха: $J = W_{разр}/Q_{возд}$. Мощность разряда варьировали в диапазоне 400–800 Вт, расход воздуха – в диапазоне 0.3–1 л/с. На рис. 3 представлены аналогичные зависимости для импульсно-периодического разряда. Средняя мощность разряда составляла 40–60 Вт, расход воздуха устанавливали от 7 до 45 $см^3$/с. Из рис. 2 и 3 видно, что при уменьшении значения удельного энерговклада концентрация NO снижается приблизительно пропорционально удельному энерговкладу. Содержание NO_2 с уменьшением удельного энерговклада падает более резко, так что отношение NO к NO_2 увеличивается. Это объясняется тем, что в разряде нарабатывается преимущественно NO, а основное количество NO_2 образуется за счет окисления NO в охлажденных продуктах.

На основе полученных данных были построены зависимости энергозатрат на связывание азота от удельного энерговклада (рис. 4). Энергозатраты ε определяли как отношение мощности разряда $W_{разр}$ к массовому расходу азота Q_{mN}, связанного в NO и NO_2: $\varepsilon = W_{разр}/Q_{mN}$. Как видно из рис. 4, для стационарного разряда (кривая *1*) энергозатраты снижаются с ростом удельного энерговклада и в минимуме составляют 0.27–0.3 ГДж/кгN. Для импульсного разряда (кривая *2*) энергозатраты составляют около 0.5 ГДж/кгN, незначительно снижаясь при уменьшении удельного энерговклада.

Если сравнить полученные величины энергозатрат с энтальпией эндотермической реакции (1) ε_0 = 6.45 МДж/кгN видно, что данная величина примерно в 42 раза меньше, чем приведенное выше полученное минимальное значение для стационарного микроволнового разряда. Для сравнения также укажем, что согласно [1] для промышленного процесса синтеза аммиака Габера–Боша энергозатраты составляют $\varepsilon_{ГБ}$ = 33–36 МДж/кгN.

Минимальное относительное содержание диоксида азота в исследованных режимах составляет $[NO_2]/[NO]$ = 0.18 для стационарного разряда и

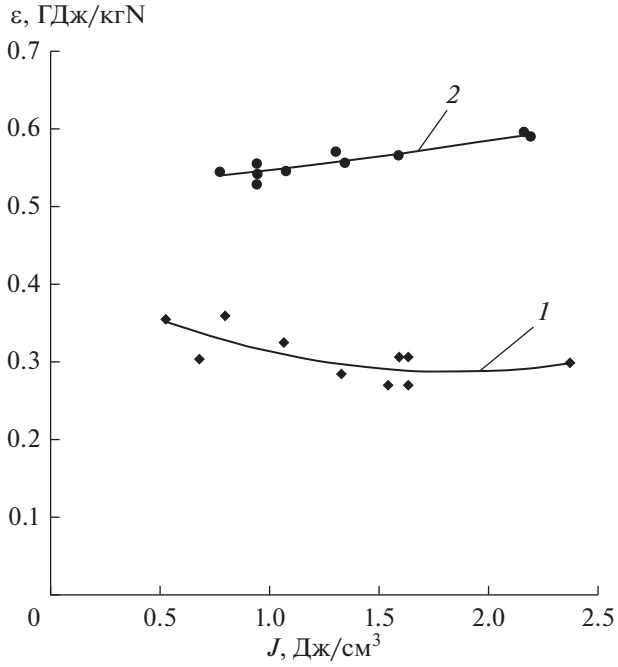

Рис. 4. Зависимость энергозатрат на связывание азота от величины удельного энерговклада. *1* – для стационарного разряда; *2* – для импульсного разряда.

$[NO_2]/[NO] = 0.07$ для импульсно-периодического. Содержание озона в продуктах не измеряли, так как в обзоре [3] показано, что в разрядных системах с высокой температурой газа озон практически не образуется, а в сильно неравновесных разрядах из-за образования озона и быстрого окисления им NO до NO_2 диоксид азота становится основным продуктом.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА

Для оценки эффективности исследованных плазменных систем был проведен расчет термодинамических и кинетических характеристик равновесного процесса окисления азота при высоких температурах с помощью пакета Chemical Workbench [4]. Температура газа в плазме стационарного микроволнового разряда атмосферного давления в воздухе достигает 4000–5000 K [5], однако в саму плазменную область попадает небольшая часть потока. Основная его часть нагревается, обтекая область плазмы. Нагрев воздуха и его охлаждение протекают относительно медленно с характерными временами 10^{-2}–10^{-1} с. В импульсно-периодическом разряде микросекундной длительности согласно расчетам [6] газ успевает нагреться до 4000–4500 K, причем нагрев газа в тонких каналах опережает их газодинамическое расширение и порождает ударную волну. Представляет интерес возможность реализации механизма быстрой закалки NO при резком расширении горячего плазменного канала и падении плотности газа. Такой механизм обсуждается в работе [7] для молнии и длинных искр. Однако авторами сделан вывод, что режим быстрой закалки в этих разрядах не реализуется, горячий канал охлаждается относительно медленно за время около 2.5 мс. Для данных разрядов в [7] приведено характерное значение энергозатрат 0.48–0.54 ГДж/кгN.

В описанных ниже расчетах предполагалось, что процесс окисления в стационарном разряде протекает при постоянном давлении, а в импульсно-периодическом – при постоянном объеме. Результаты расчета представлены на рис. 5. Объемное содержание NO (кривые *1* и *2*) в продуктах, энергозатраты на связывание азота (кривые *3* и *4*) и характерное время реакции (кривые *5* и *6*) представлены как зависимость от температуры для расчета нагрева воздуха при постоянном давлении (кривые *1*, *3* и *5*) и постоянном объеме (кривые *2*, *4* и *6*). Величины тепловых эффектов соответствуют исходному состоянию воздуха при 1 атм и 0°C. В диапазоне температур от 2000 до 5000 K расчетное содержание NO_2 в рассматриваемом диапазоне не превышало 10^{-2} об. %. В расчете предполагалось, что имеют место мгновенная закалка состава и рекомбинация атомов азота и кислорода обратно в исходные реагенты. Величину энергозатрат ε от температуры (кривые *3* и *4*) определяли как отношение величины энергии, необходимой для нагрева реагентов до заданной температуры, к массе азота в получаемом NO. Из рис. 1 видно, что содержание NO в максимуме при 3500 K достигает 5.4 об. % при постоянном давлении (кривая *1*). Нагрев при постоянном объеме сопровождается ростом давления и подавлением диссоциации молекул. В максимуме (кривая *2*) при 4300 K расчетный выход NO достигает 8.3 об. %. Удельные энергозатраты в минимуме составляют $\varepsilon_p = 0.19$ ГДж/кгN при 3100 K (кривая *3*) для процесса при постоянном давлении и $\varepsilon_v = 0.11$ ГДж/кгN при 3500 K (кривая *4*) при постоянном объеме. Полученные величины во много раз превышают тепловой эффект ε_0 реакции (1) из-за относительно малого выхода NO и необходимости нагрева реагентов до высоких температур.

Кинетические характеристики процесса рассчитывали на основе термического цепного механизма Зельдовича [8]. Данный механизм описывают следующие уравнения:

$$O + N_2 \leftrightarrow NO + N \quad \Delta H^\circ = 313.79 \text{ кДж/моль}, \quad (2)$$

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O \quad \Delta H^\circ = -133.21 \text{ кДж/моль}. \quad (3)$$

Общее выражение для констант скорости:

$$k = A(T/298)^n e^{-Ea/RT}. \quad (4)$$

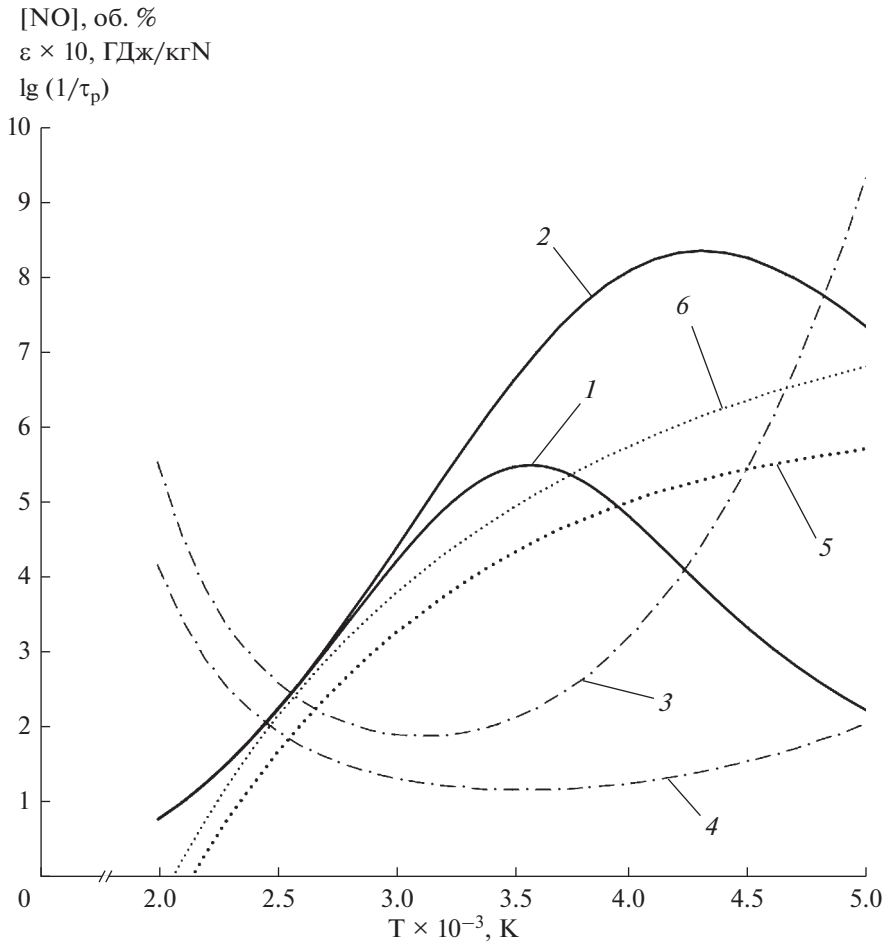

Рис. 5. Расчетные зависимости объемного содержания NO в продуктах, энергозатрат на связывание азота и времени реакции от температуры. *1*, *3*, *5* – соответственно, концентрация NO, энергозатраты и время реакции при постоянном давлении 1 атм; *2*, *4*, *6* – те же величины при постоянном объеме.

Для прямых и обратных реакции (2) и (3) в табл. 1 представлены значения A, n и E_a по данным [9]. Расчет кинетики окисления азота был проведен в предположении постоянства равновесной концентрации атомарного кислорода, определяемой быстрой диссоциацией молекул O_2. За характерное время реакции $\tau_р$ было принято время, необходимое для достижения концентрацией NO 90% от ее равновесного значения. Результаты расчета зависимости времени реакции представлены на рис. 5 (кривые *5* и *6*). Время реакции представлено в логарифмическом масштабе, так что значениям 0, 3 и 6 по вертикальной оси соответствуют времена реакции, равные секунде, миллисекунде и микросекунде соответственно. Процесс при постоянном объеме (кривая *6*) в максимуме кривой *2* при 4300 K протекает за 0.7 мкс, т.е. за время порядка длительности импульса.

Таблица 1. Численные значения параметров в выражении (4) для констант скорости реакций (2) и (3)

Реакция	A, см^3/с	n	E_a, кДж/моль
(2), прямая	3.01×10^{-10}	0	318
(2), обратная	7.11×10^{-11}	0	6.57
(3), прямая	4.47×10^{-12}	1	27.19
(3), обратная	1.88×10^{-12}	1	160

ВЫВОДЫ

Сравнение результатов эксперимента и расчета показывает, что при проведении процесса в стационарном плазмотроне величина энергозатрат 0.27 ГДж/кгN приблизительно соответствует расчетному режиму при $T = 2500$ K при постоянном давлении (кривая *3* на рис. 5) и характерном времени процесса $\sim 5 \times 10^{-2}$ с. Возможно снижение энергозатрат примерно на 40% за счет повышения среднемассовой температуры до 3200 K, что приведет к уменьшению времени реакции на два порядка и потребует организации быстрой закалки продук-

та. Для импульсного разряда из сравнения фактических (0.53 ГДж/кгN) и теоретически минимально достижимых (0.11 ГДж/кгN) величин энергозатрат видно, что режим быстрого разогрева газа в плазменных каналах с последующей быстрой газодинамической закалкой на практике не реализуется. Величина энергозатрат совпадает с приведенной выше величиной для искровых разрядов [7]. По-видимому, механизм [7] образования NO при достаточно медленном охлаждении канала искры применим и к микросекундному импульсно-периодическому разряду атмосферного давления.

В режиме малых величин удельного энерговклада импульсный разряд обеспечивает низкое относительное содержание NO_2 на выходе и может быть применен в качестве источника NO для медицинских целей.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке НИЦ “Курчатовский институт” (Приказ № 2073 от 09.10.2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Patila B.S., Wanga Q., Hessela V., Lang J.* // Catalysis Today. 2015. V. 256. P. 49.
2. *Pei X., Gidon D., Yang Y.-J., Xiong Z., Graves D.B.* // Chemical Engineering J. 2019. V. 362. P. 217.
3. *Malik M.A.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. V. 36. P. 737.
4. *Deminsky M., Chorkov V., Belov G., Cheshigin I., Knizhnik A., Shulakova E., Potapkin B.* // Computational Materials Science. 2003. V. 28. № 2. P. 169.
5. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
6. *Naidis G.V., Babaeva N., Bityurin V.A.* Dynamics of air heating in pulsed microwave discharges. The 3rd Workshop On Magneto-Plasma Aerodynamics In Aerospace. 2001, IVTAN, Moscow, Russia. P. 146.
7. *Stark M.S., Anastasi C., Harrison J.T.H.* // J. Geophysical Research. 1996. V. 101. № 3. P. 6963.
8. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
9. *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J.A., Murrells T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. V. 23. P. 847.