

03;10

Масс-спектрометрические исследования процесса электронно-лучевого доокисления SO₂

© Н.Н. Аруев, А.А. Богданов, М.И. Петров, А.М. Полянский,
В.А. Полянский, Р.В. Тюкальцев, И.Л. Федичкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: aruev.mass@mail.ioffe.ru
ООО „Научно-Производственный Комплекс Электронные и Пучковые
Технологии“, Санкт-Петербург
ООО „ЛЮМАСС“, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию

Высокая чувствительность и быстроедействие масс-рефлектронов позволили исследовать динамику процессов электронно-лучевого доокисления диоксида серы в присутствии аммиака в сульфат аммония. Процесс доокисления проводился в реакторе объемом 0.04 м³, в который напускались газовые смеси, содержащие SO₂, CO₂, O₂, N₂, Ar в различных соотношениях, и затем напускался аммиак с парами воды. Найдены оптимальные условия проведения реакции доокисления SO₂. Получающийся в результате реакции серноокислый аммоний (NH₄)₂SO₄ является ценным азотным удобрением.

PACS: 82.80.Rt

Окислы азота и серы образуются в металлургических производственных процессах, при получении цемента и при сжигании органического топлива. Как правило, их концентрация в промышленных отходящих газах невелика и составляет менее 2%. Общий объем выбросов отечественной промышленности составляет сотни тысяч тонн оксида азота и миллионы тонн диоксида серы в год. Эти окислы сами по себе ядовиты для человека и животных. Кроме того, вместе с теплыми отходящими газами они поднимаются в верхние слои атмосферы, где под действием космических излучений образуют устойчивые серную и азотную кислоты, которые выпадают на землю в виде дождей, нанося огромный ущерб сельскому хозяйству, лесам и водоемам.

Международными соглашениями жестко ограничены выбросы окислов серы. Это связано с тем, что их эмиссия в несколько раз превосходит эмиссию окислов азота. Исходя из значений предельно допустимых выбросов SO_2 , можно вычислить минимально возможную степень очистки отходящих газов от окислов серы. Для угольных и мазутных котлоагрегатов, где концентрация SO_2 менее 2% (здесь и далее концентрация указана в объемных процентах), минимальная степень очистки составляет 90–96%, а для металлургических предприятий, где концентрация SO_2 может изменяться от 1 до 55%, минимальная степень очистки должна составлять от 96 до 99.7%.

Единственный способ, который способен обеспечить столь высокие степени очистки — электронно-лучевой процесс [1,2]. В нем отходящие газы обрабатываются пучками быстрых электронов с энергией в сотни keV, которые инициируют эффективное окисление и связывание SO_2 с аммиаком NH_3 . При этом процесс очистки не сопровождается дополнительной эмиссией парниковых газов, не образуются кислоты в жидкой фазе, нет теплового загрязнения атмосферы, а образующиеся соли аммония являются минеральными удобрениями.

В литературе описаны эксперименты по электронно-лучевой очистке газов с высоким содержанием SO_2 (5–20%), характерным для отходящих газов металлургических предприятий. Степень очистки, которую удалось получить, при таких концентрациях не превышает 90%. Поэтому актуальной является задача увеличения степени очистки до 96–99%.

Универсальным методом, который позволяет одновременно следить за динамикой изменения концентраций многих газовых компонент и с высокой точностью контролировать сразу несколько цепочек радикальных реакций при электронно-лучевом доокислении SO_2 , является масс-спектрометрия. Но масс-спектрометрические измерения содержания диоксида серы в процессе электронно-лучевой очистки затруднены из-за наличия в исследуемой газовой среде одновременно аммиака и воды и диоксида серы, которые могут реагировать с конструктивными элементами масс-анализатора. Сам диоксид серы обладает высокой сорбционной способностью и при электронной бомбардировке разлагается с выделением серы на всех поверхностях в зоне ионизации.

Исследования реакций, происходящих при электронно-лучевом процессе в отходящих газах, были проведены на экспериментальном стенде

ООО „НПК ЭПТ“, который моделирует установку электронно-лучевой очистки. Объем герметичной реакционной камеры $\sim 0.04 \text{ m}^3$. В установку подается модельная смесь газов, расход и состав которой варьируется в широких пределах с помощью вентиля и клапанов газовой системы. Расход каждого компонента газовой смеси контролируется электронным расходомером с относительной погрешностью не хуже 1 %.

При взаимодействии ускоренных электронов с молекулами газовой смеси образуются активные радикалы Н, ОН, N, O, HO_2 . Эти радикалы окисляют диоксид серы до серной кислоты, которая взаимодействует с аммиаком, образуя твердые соли аммония. Время протекания процессов радиолитического порядка 10^{-8} s . Время протекания цепных радикальных химических реакций от 10^{-5} до 10^{-1} s . Поэтому для исследований процесса образования сульфата аммония необходим прибор с высоким быстродействием и высокой чувствительностью.

С учетом вышесказанного в качестве газоанализатора был выбран времяпролетный масс-спектрометр с линейной траекторией движения ионов [3], разработанный ООО „ЛЮМАСС“. В этом приборе источник ионов, отражатель и детектор расположены на одной прямой. При длине анализатора $\sim 300 \text{ mm}$ разрешающая способность на полувысоте массовой линии $R_{0,5} = 150\text{--}200$ в диапазоне масс $20\text{--}50 \text{ u}$. Для регистрации ионов используется сборка из двух микроканальных пластин диаметром 25 mm .

При работе детектора в токовом режиме чувствительность прибора по аргону составляет $\leq 10^{-10} \text{ Токг}$. В счетном режиме детектируются отдельные ионы в пакете. Частота следования пакетов 10 kHz . Динамический диапазон прибора в режиме измерения тока составляет 10^4 и в режиме счета ионов $10^4\text{--}10^5$. При соответствующих настройках режимов детектирования и большом времени накопления сигналов (минуты) полный динамический диапазон этого масс-рефлектора может достигать $10^7\text{--}10^8$. Прибор имеет малые габариты и массу $\sim 25 \text{ kg}$, просто подключается к реакционной камере, что позволило исследовать динамику химических процессов в различных сечениях камеры.

Прибор автоматизирован и измеряет временные зависимости концентраций отдельных компонент $C_i(t)$. Такой режим работы прибора называют синхронным, так как детектор регистрирует только те пакеты ионов, которые имеют определенную массу и время пролета. Результаты измерения $C_i(t)$ выводятся на монитор управляющего компьютера в виде графиков и таблиц. Одновременно прибор может измерять и об-

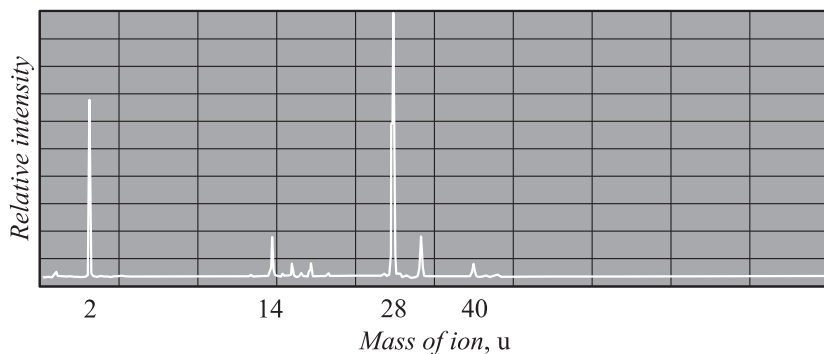


Рис. 1. Масс-спектр остаточного газа в анализаторе рефлектрона.

рабатывать до 12 газовых компонент. При этом значения концентраций каждого компонента спектра масс в токовом режиме рассчитываются по интегральной площади соответствующего пика, что существенно повышает точность определения газового компонента по сравнению со способом, в котором измеряются амплитуды пиков. Это связано с тем, что амплитуды пиков сильно зависят от формы линии, на которую, в свою очередь, влияет много факторов: несовершенство фокусировки ионного пучка, рассеяние пучка на молекулах и атомах остаточного газа, угловые и энергетические aberrации пучка при движении от ионного источника до детектора и др. [4].

Погрешность определения концентрации газовых компонент с помощью масс-рефлектрона „ЛЮМАСС-50“, работающего в токовом режиме, не превышает 0.02%. Эта величина сопоставима с величиной фоновой линии CO_2^+ , так как среднее содержание углекислого газа в атмосфере составляет $\sim 0.03\%$.

На рис. 1 представлен остаточный спектр в анализаторе масс-рефлектрона при давлении $\approx 5 \cdot 10^{-8}$ Торг (без прогрева), зафиксированный осциллографом. Самыми интенсивными линиями в масс-спектре являются пики H_2^+ и неразрешенный пик $^{14}\text{N}_2 - ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$. Достаточно большую амплитуду имеет пик $^{40}\text{Ar}^+$ (второй справа), содержание которого в атмосферном воздухе составляет 0.9%, и на уровне фона виден пик CO_2^+ с $M = 44$ u (крайний правый пик).

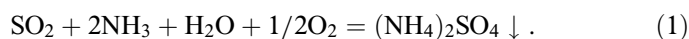
Пример настройки системы детектирования масс-рефлектрона в синхронном режиме

N_2^+	O_2^+	Ar^+	CO_2^+
81.31877	17.44877	0.811175	0.027254
80.95591	17.44528	0.906182	0.030155
80.87045	17.48186	0.838008	0.027376
81.42074	17.54036	0.878528	0.033272
81.17167	17.45842	0.885228	0.029176
81.64762	17.47253	0.856333	0.032157

В таблице приведен фрагмент настройки прибора в синхронном режиме по линиям остаточного спектра, где зафиксированы пики N_2^+ , O_2^+ , Ar^+ и CO_2^+ в порядке возрастания их массы.

Перед началом измерений масс-спектрометр калибровался по эталонной смеси $Ar + SO_2$ с погрешностью содержания этих компонент $\sim 1\%$. Аналогичные калибровки проводились по NH_3 и O_2 . В результате настройки и калибровок прибор одновременно анализировал динамику изменения двенадцати газовых компонент: $^1H_2^+$, $^{14}N^+$, NH_3^+ , $^{16}O^+$, H_2O^+ , N_2^+ , O_2^+ , H_2S^+ , $^{40}Ar^+$, CO_2^+ , SO_2^+ и кластерный ион Ar_2^+ .

При исследованиях процесса радиационного дооокисления диоксида серы и связывания с аммиаком в экспериментальной установке использовалась смесь $Ar + SO_2$, моделирующая отходящие газы. Концентрация SO_2 задавалась в диапазоне от 5 до 30%. Камера реактора предварительно откачивалась, чтобы снизить вклад компонент остаточного газа. Опыты проводились в статическом и потоковом режиме напуска. В статическом режиме, после заполнения камеры смесью $Ar + SO_2$, в нее вводились компоненты NH_3 , H_2O , O_2 и прикладывалось ионизирующее воздействие электронного пучка. Количество напускаемых NH_3 , H_2O , O_2 предварительно оценивалось исходя из начальной концентрации SO_2 в соответствии с реакцией



Типичные графики временных зависимостей содержания газовых компонент реакции (1) представлены на рис. 2 и 3.

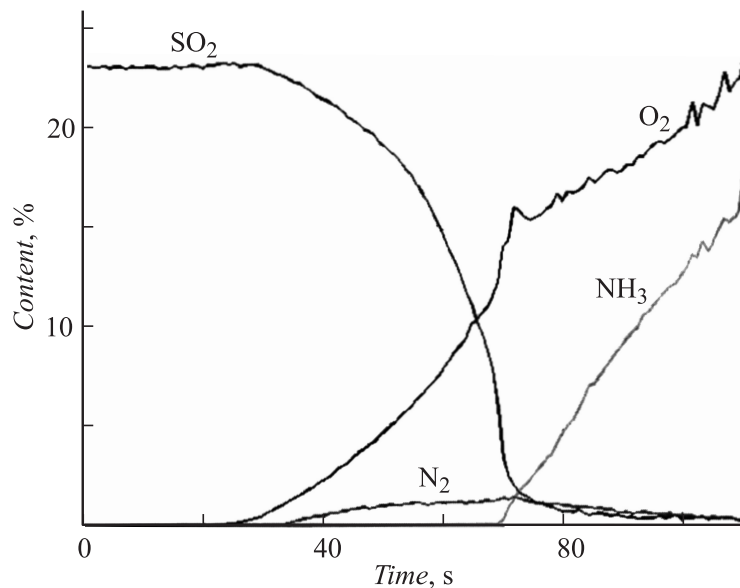


Рис. 2. Динамика процесса доокисления SO_2 в сернокислый аммоний.

На рис. 2 показана динамика процесса доокисления SO_2 в сернокислый аммоний, когда начальная смесь в реакторе содержала 26% диоксида серы и 74% аргона (для компактности на рисунке не показан). В момент времени $t_{in} \sim 25$ s начинается напуск реагентов N_2 , O_2 , NH_3 и паров воды в реакционную зону, после чего практически сразу же уменьшается содержание SO_2 в первичной газовой смеси. Крутизна падающей части кривой концентрации SO_2 определяется, по-видимому, скоростью накопления в смеси реагентов и скоростью протекания цепных реакций с участием радикалов, в процессе которых образуется сульфат аммония, который в виде белого кристаллического порошка можно наблюдать через стеклянные окна реактора. В момент времени $t_f = 70$ s кривая концентрации SO_2 подходит к постоянному значению ~ 0.03 % и начинается быстрый рост кривой содержания NH_3 , который определяется скоростью натекания аммиака в реактор.

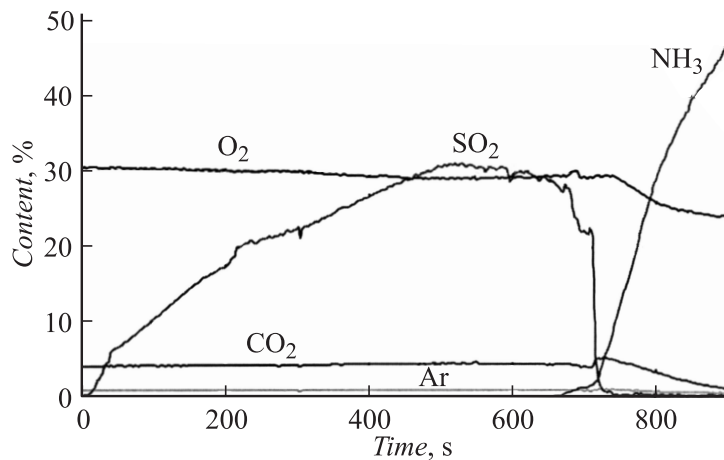


Рис. 3. Динамика изменения концентраций газовых компонент в процессе доокисления диоксида серы в сернокислый аммоний.

На рис. 3 показана динамика этого же процесса при совершенно других условиях. Исходная газовая смесь в реакторе содержала: Ar — 1%, CO₂ — 4.5%, O₂ — 30% и остальное — N₂. В какой-то момент времени, принятый за начало отсчета, начинался напуск диоксида серы и через 8–10 минут концентрация SO₂ в реакторе достигала ~30%. Во время $t_{in} = 600$ s в реактор напускались аммиак и пары воды под давлением. Как видно из рис. 3, концентрация диоксида серы в реакторе сначала падает плавно в течение примерно двух минут, а затем резко уменьшается и достигает уровня ~0.03%. После этого концентрация аммиака быстро увеличивается. Протекание реакции сопровождается интенсивным образованием кристаллов сернокислого аммония.

Проведенные исследования, в которых было получено большое число кривых, аналогичных представленным на рис. 2 и 3, позволили сделать некоторые выводы и получить ряд важных, на наш взгляд, результатов.

Высокая абсолютная чувствительность используемого в работе масс-рефлектора ЛЮМАСС-50 позволяет проводить измерения концентраций всех газовых компонент при очень малых напусках (несколько единиц $\times 10^{-8}$ Torr), что чрезвычайно важно при работе с такими

агрессивными веществами, как аммиак и диоксид серы. Высокое быстродействие рефлектрона позволило детально изучить динамику происходящих процессов. Уровень автоматизации прибора и конструкция вакуумной системы позволяют эксплуатировать его в непрерывном круглосуточном режиме.

— Эффективность связывания диоксида серы составляет от 97 до 99 % в зависимости от начальной концентрации диоксида серы.

— Относительная погрешность определения эффективности связывания SO_2 зависит от начальной концентрации SO_2 и в исследованных случаях не превышает 5 %.

— Среднеквадратичное отклонение случайной составляющей относительной погрешности во всех сериях опытов не превышает 0.5 %.

Авторы выражают искреннюю признательность В.Г. Смородину за активное участие во всех экспериментах.

Список литературы

- [1] Белогривцев В.М., Коротеев А.С., Ризаханов Р.Н., Шишканов И.И., Ярцев А.М. // Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт. 1991. Т. 33. В. 1. С. 26–33.
- [2] Chmielewski A.G., Iler E., Licki J., Zimek Z. // Radiat. Phys. Chem. 1992. V. 40. N 4. P. 321–325.
- [3] Мамырин Б.А., Шмигк Д.В. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. В. 5. С. 1500–1505.
- [4] Аруев Н.Н., Ждан В.Т., Козловский А.В., Марковский С.Н., Пилюгин И.И. // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. В. 4. С. 289–294.