

## ПРИЛИПАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ВЗРЫВАЕТ МОЛЕКУЛЫ ФРЕОНА. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ АТМОСФЕРЫ ОТ ФРЕОНОВ

Г.А.Аскарьян, Г.М.Батанов, А.Э.Бархударов, С.И.Грицинин,  
Е.Г.Корчагина, И.А.Косский, В.П.Силаков, Н.М.Тарасова

Институт общей физики РАН  
117942, Москва

Поступила в редакцию 16 марта 1992 г.

Предложена и показана возможность разрушения молекул фреона прилипанием электронов от плазмы разряда, создаваемого в тропосфере ( $< 10$  км). Подробно обсуждена СВЧ обработка атмосферы для защиты озонового слоя от фреонов. Описаны предварительные эксперименты, показавшие сильное разрушение фреонов в СВЧ разряде.

Появление фреонов в атмосфере - одно из самых угрожающих озоному слою явлений: в силу своей химической инертности они проходят через атмосферу в стратосферу на высоты 15-20 км, где расположен озоновый слой, там разрушаются ультрафиолетом от Солнца и образуют хлорсодержащие радикалы, которые начинают уничтожать озон в многократных (до  $10^5$  циклов) реакциях типа  $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ ,  $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$  (см. например, <sup>1</sup>).

Если бы этот развал произошел в тропосфере (ниже 10 км), то радикалы были бы сблокированы, выведены дождями вниз и, таким образом, не попали бы в озоновый слой. Но на этих высотах развала фреонов не происходит, так как там нет ультрафиолета. Однако именно там можно использовать сильное средство электронов к молекулам фреона, столь сильное, что энергия сродства электрона превосходит энергию диссоциации, и прилипание даже медленного электрона приводит к взрыву молекулы фреона. Эти сечения прилипания столь велики, что соизмеримы с газокинетическими сечениями <sup>2,3</sup>. В некоторых случаях электрон может быть "выдран" молекулой фреона из отрицательного иона и энергии все равно хватит на диссоциацию из-за малой энергии связи большинства отрицательных ионов.

Именно поэтому можно предположить, что создание большого количества электронов и отрицательных ионов может привести к уничтожению молекул фреона в нужной части атмосферы.

Возможны различные способы создания электронов, плазмы, отрицательных ионов в различных видах разрядов, от тлеющих, кистевых, стримерных до сильноточных разрядов в постоянных, квазистационарных, импульсных, ВЧ и СВЧ полях, в лазерных разрядах, от вспышек ионизирующих и сильноионизирующих излучений, вспышек УФ излучения, сопровождающих такие разряды и образующих ореолы ионизации <sup>4</sup>.

Для одиночного электрона вероятность  $w_{eF}$  столкновения с молекулой фреона может быть мала из-за малой концентрации  $n_F \approx 10^9 \text{ см}^{-3}$  фреоновых молекул и малого времени жизни электрона до прилипания к другим молекулам (прежде всего к кислороду):  $\tau_e \approx 10^{-7} \text{ с}$ ,  $w \approx n_F \sigma v_e \tau_e \approx 10^{-6}$ . Однако, во многих случаях прилипание к другим молекулам не происходит из-за малой энергии сродства, делающей прилипание обратимым из-за нагрева электронов и газа в разрядах, возбуждения метастабильных состояний молекул и атомов, или из-за фотоотрыва электрона под действием излучения разряда. Поэтому электроны гибнут в основном за счет рекомбинации за времена  $\tau_r \approx (\alpha_r n_e)^{-1} \approx 10^{-3} \text{ с}$ , успевая участвовать в актах диссоциативного прилипания к фреонам, сопровождающихся уничтожением последних. Следует

заметить также, что в ряде разрядов времена жизни электронов оказываются больше из-за различных механизмов воспроизводства (например, из-за ассоциативной ионизации).

Рассмотрим более подробно СВЧ разряды, так как их можно реализовать достаточно просто на высотах 5-10 км и при этом они не будут причинять вред озонному слою, как разряды в стратосфере <sup>5,6</sup>, из-за вымывания вниз дождями окислов азота. Из-за высокого уровня развития СВЧ техники и большого КПД современных СВЧ генераторов этот вариант вполне реализуем, особенно с учетом больших возможностей начального понижения порога пробоя различными затравками, шарами-зондами, аэростатами, змеями или иными простыми средствами. Преимуществом СВЧ разрядов по сравнению с иными способами создания плазмы (в частности с привлечением упомянутых воздухоплавательных средств) является также возможность мобильного изменения высоты и объема воздействия.

Отметим попутно, что газовые разряды могут образовывать окислы азота, однако их количество невелико по сравнению с промышленным, и вред озонному слою будет пренебрежим, так как разряды производятся в тропосфере и побочные продукты вымываются вниз, не попадая практически в озонный слой (в то время, как разряды в стратосфере, планируемые для создания плазменного зеркала <sup>5</sup> причиняют озонному слою прямой вред <sup>6,7</sup>).

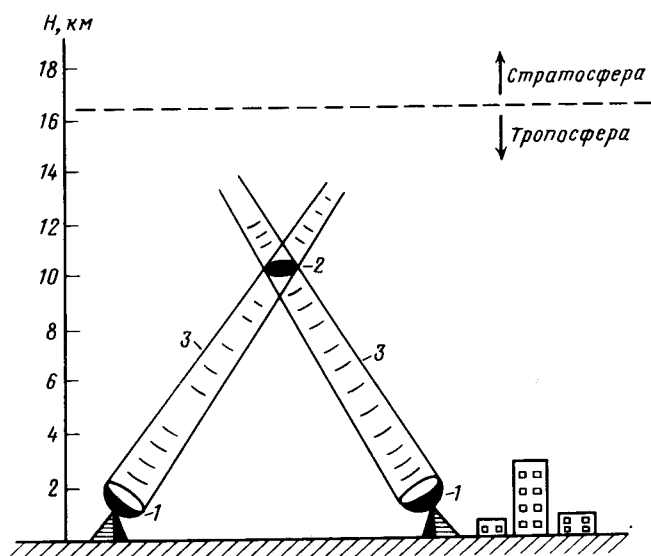


Рис.1. Схематическое изображение микроволнового способа очистки атмосферы от примеси фреона. 1 - Наземная антенна; 2 - микроволновой разряд; 3 - пучок микроволнового излучения

Схема формирования локализованного разряда в нужной области атмосферы представлена на рис.1. Наземные антенны формируют один сходящийся или несколько пересекающихся друг с другом мощных импульсных микроволновых пучков, сфокусированных на заданной высоте  $H$ . Режим воздействия заключается в облучении выделенного объема атмосферы последовательностью импульсов в течение относительно короткого времени, соответствующего харак-

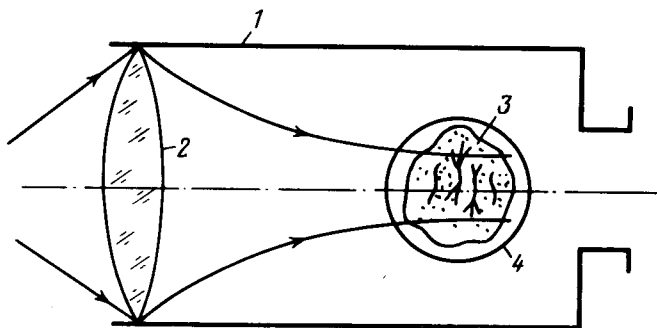


Рис.2. Схема лабораторного эксперимента, моделирующего предлагаемый способ очистки атмосферы. 1 - Металлическая бочка, 2 - кварцевая линза, формирующая сходящийся микроволновой пучок; 3 - микроволновой разряд; 4 - кварцевая камера

терному времени разрушения молекул фреона. В качестве примера приведем оценки для высоты 10 км. Нетрудно показать (см., например, <sup>8</sup>), что при одном микроволновом пучке с углом сходимости  $\sim 10^{-3}$  рад концентрация электронов в волне пробоя составит  $\bar{n}_e \simeq 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Для двух пучков в зависимости от взаимной ориентации векторов их электрических полей можно получить  $\bar{n}_e \sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$  и больше <sup>8</sup>.

При повышении критического поля пробоя воздуха в 1,5÷2 раза длительность импульса, необходимая, чтобы достичь указанной концентрации плазмы, составит 40÷150 нс, а интенсивность излучения 200÷400 кВт/см<sup>2</sup>. При этом удельные энергозатраты в газ составят  $\sim 10^{-4}$  Дж/см<sup>3</sup>, а необходимая импульсная мощность излучения при использовании см диапазона длин волн 20÷40 ГВт.

В предположении, что  $\bar{n}_e \gg n_{F_0}$  (где  $n_{F_0}$  - начальная концентрация молекул фреона), легко оценить относительное изменение количества молекул хлорфторуглерода, разрушаемых в актах диссоциативного прилипания в рекомбинируемой плазме:

$$n_F/n_{F_0} \simeq (1/\bar{n}_e)^\gamma / (1/\bar{n}_e + \alpha_r t)^\gamma,$$

где  $\gamma \equiv k_D/\alpha_r$ , а  $k_D$  - константа диссоциации прилипания (порядка  $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  для  $\text{CFCl}_3$ ),  $\alpha_r$  - коэффициент рекомбинации. Положив  $\alpha_r = 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , и  $\bar{n}_e \simeq 10^{12} \text{ см}^{-3}$  получаем, что при сохранении рекомбинационного спада около 40% от начального содержания молекул фреона будет диссоциировано уже к 200 мкс после выключения СВЧ импульса. Если воздействию подвергается  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , то тот же результат будет достижим при облучении выделенного участка атмосферы последовательно из 5-6 микроволновых импульсов.

И все-таки из-за низкой концентрации фреонов в тропосфере энергетическая цена деструкции одной молекулы фреона оказывается довольно-таки высокой - десятки кэВ на молекулу <sup>1)</sup>. Однако и при столь высокой цене за год в тропосфере можно разрушить несколько десятков килотонн фреонов при средней непрерывной мощности микроволн около 10 ГВт. Тем не

<sup>1)</sup> Способствовать развалу фреонов могут, по-видимому, также химреакции с долгоживущим возбужденным кислородом, образуемым при разряде или при фотолизе (от источника ультрафиолета) малой части фоновго озона в тропосфере ( $n_{\text{O}_3} \simeq 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ). Это могло бы значительно уменьшить необходимые энергозатраты.

менее при локальных аварийных выбросах большой массы фреонов, когда их концентрация повышается в  $10^5 \div 10^6$  раз, по-видимому, успешно может быть использован и неравновесный СВЧ разряд в подкритических полях<sup>9</sup>, с энерговкладом  $\sim 0,1$  Дж/см<sup>3</sup>.

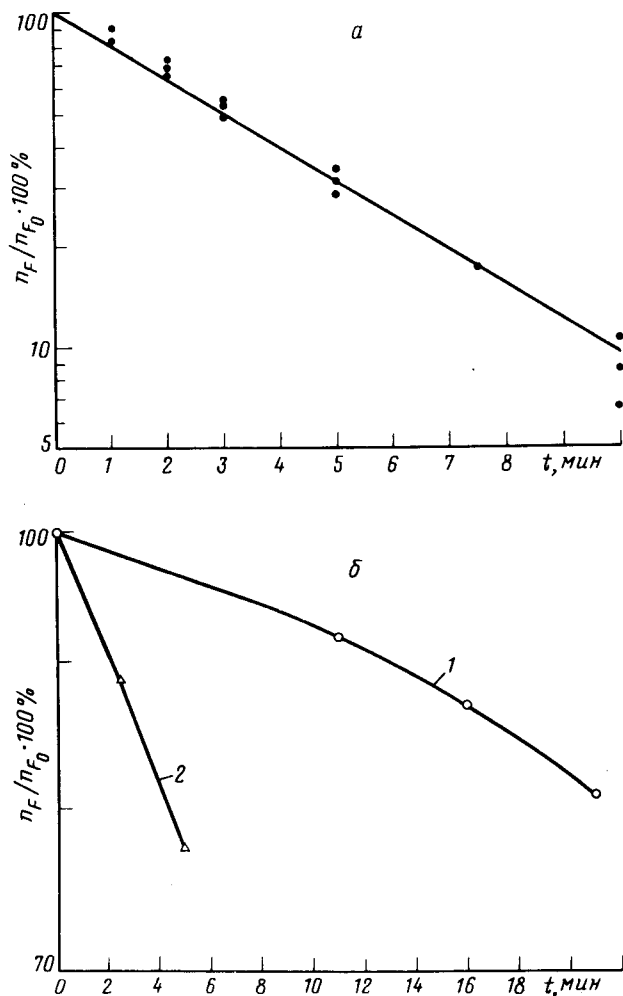


Рис.3. Зависимость концентрации молекул фреона ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) (приведенной к начальному значению) в газовой смеси, облучаемой последовательностью микроволновых импульсов, от времени облучения. Частота посылок 2 Гц, длительность импульса 30 мкс, мощность СВЧ излучения в импульсе 325 кВт: а - фреон в воздухе; полное давление:  $p = 100$  торр, парциальное давление фреона:  $p_{\text{F}_0} = 3,3$  торр; б - фреон в воздухе (1) и в аргоне (2)  $p = 250$  торр,  $p_{\text{F}_0} = 1,7$  торр.

Моделирование процесса очистки воздушной среды от примеси фреона свободно локализованным микроволновым разрядом проводилось нами в лабораторных условиях по схеме, изображенной на рис.2. Микроволновое излучение (длина волны 2 см) фокусируется в металлическую бочку. Поперечный размер фокального пятна 2,5 см и максимальная интенсивность микроволнового излучения в фокусе 30 кВт/см<sup>2</sup>. Длительность микроволнового импульса 10÷30 мкс,

частота повторения 2 Гц. Для удобства проведения эксперимента и анализа результатов, газ находился в кварцевой камере объемом 1 литр. Камера откачивалась до глубокого вакуума и заполнялась смесью воздуха с фреоном-12. Интервал рабочих давлений смеси  $10 \div 500$  торр. Интервал изменений парциальных давлений фреона  $3 \div 150$  торр.

Измерялось содержание фреона до и после облучения газа последовательно микроволновых импульсов. Характерная зависимость содержания фреона от времени облучения приведена на рис.3. Экспериментальная оценка затрат энергии на разрушение фреона  $\sim$  кэВ/мол. Экспериментальные результаты можно непротиворечивым образом объяснить развитием процессов диссоциативного прилипания в послеразрядной плазме. Однако не исключены также развал фреонов электронным ударом и под действием ультрафиолетового излучения от разряда. Основной результат рассмотрения и проведенного эксперимента - сильное воздействие СВЧ разряда на содержание фреона - делает перспективными более подробные исследования и реализацию этого метода. А очистка атмосферы необходима даже в случае полного прекращения производства фреонов, так как в атмосфере уже скопилось очень много фреона и он будет в течение долгого времени ( $\sim 100$  лет) продолжать поступать в озоновый слой в недопустимых количествах.

- 
1. А.Д.Данилов, И.А.Кароль, Атмосферный озон - сенсации и реальность, Л.: Гидрометеоздат, 1991.
  2. D.L.McCorke, A.A.Christodolides, L.G.Christophorou, J.Szamreay, J. Chem. Phys. **72**, 4049 (1980).
  3. L.G.Christophorou (Ed). Electron-Molecule Interactions and Their Applications. Vols. 1 and 2 (Orlando: Academic Press, 1984).
  4. Г.А.Аскарьян, М.С.Рабинович, М.М.Савченко, В.К.Степанов, Письма в ЖЭТФ **3**, 465 (1966).
  5. Н.Д.Борисов, А.В.Гуревич, Г.М.Милич, Искусственная ионизированная область в атмосфере, АН СССР. ИЗМИРАН. М.: Наука, 1966.
  6. Г.А.Аскарьян, Г.М.Батанов, И.А.Косский, А.Ю.Костинский, ДАН **302**, 566 (1988).
  7. Г.А.Аскарьян, Г.М.Батанов, И.А.Косский, А.Ю.Костинский, Физика плазмы **17**, 85 (1991).
  8. А.П.Вихарев, В.Б.Гильденбург, А.В.Ким и др. В кн. Высоочастотный разряд в волновых полях, ИПФАН СССР, Горький 1988, с.41.
  9. Г.М.Батанов, С.И.Грицинин, И.А.Косский и др. В кн. Вопросы физики плазмы и плазменной электроники (Тр. ФИАН, Т160), М.: Наука, 1985.