

## О кластерном механизме диссоциации диоксида углерода в газоразрядной зоне

### About the cluster mechanism of carbon dioxide dissociation in gas discharge zone

Борисенко А.В., Винс Е.С.

ТОО «ABSolut Ecology», Караганда (E-mail: absalut@absolutecology.com)

Мақалада В5 қондырғысының газоразрядталған аумақта көміртегі диоксидын бөлшектеу механизмдерінің жиынтығы қарастырылды. В5 қондырғысында қойылған реакциялық аумақта көміртегі диоксид құраушыларының өзара иондалу барысының жиынтығы және  $\text{CO}_2$ -ның құраушы бастапқы элементтері бөлшектеніп, су молекуласының беткі қабатына жиналуы байқалды.

In this article the cluster mechanism of carbon dioxide dissociation in electro-gas discharge zone of B5 installation is studied. It was found that in the reaction zone of the electro-gas discharge installation B5 the process of dissociation of  $\text{CO}_2$  to the original elements takes place due to the formation of clusters between the ionized particles of carbon dioxide and the water molecules condensing on the surface of the B5 installation.

Научные исследования последних десятилетий структуры и свойств воды показали уникальность данного химического объекта. В настоящее время доказано существование различных структур и кластеров воды, которые обусловлены особенностью её физических свойств и наличием водородных связей между атомами водорода и кислорода.

Коллективом авторов [1–3] исследована структурированная вода и установлено влияние структуры воды на биологические процессы в живых организмах. Такое влияние было объяснено электромагнитными свойствами воды. Авторами работы [4] было зафиксировано, что кластерные структуры воды могут излучать электромагнитные волны при своем функционировании. При рассмотрении энергии взаимодействия при сближении молекул воды (расстояние изменяется от  $R_0$  до  $R_1$ ) и их взаимном удалении (расстояние изменяется от  $R_0$  до  $R_2$ ), как это показано на рисунке 1, под действием внешнего электромагнитного поля были отмечены колебательные движения (например, от  $R_1$  до  $R_2$ ).

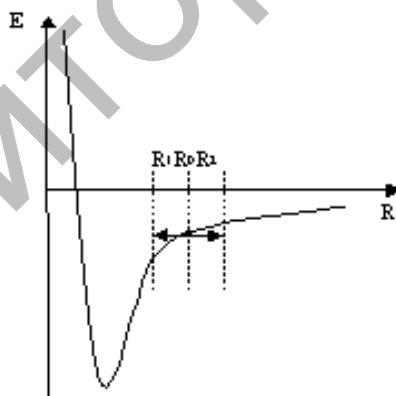


Рис. 1. Энергия взаимодействия молекул воды

При этом каждый элемент самоорганизованной структуры воды под воздействием электромагнитного излучения смещается по отдельности и фиксируется искажение геометрии структуры, что приводит к накоплению энергии напряжения в системе до значения энергии водородной связи, превышающей в 500–1000 раз энергию электромагнитного поля. При достижении этой величины происходит разрыв водородной связи, и структура разрушается. В результате этого разрыва могут образовываться  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и гидратированный электрон  $e^-$ . Исследователями [4] впервые экспериментально было обнаружено излучение гидратированных электронов в дистиллированной воде.

Таким образом, под воздействием электромагнитного поля происходит накопление энергии в кластерной структуре воды до критического значения и далее — разрыв связей в системе. Энергия разрыва трансформируется в другие типы энергии.

В случае химических превращений диоксида углерода в газоразрядной зоне это может быть диссоциация молекул  $\text{CO}_2$  по кластерному механизму с использованием данной энергии.

### Экспериментальная часть

Исследования проведены на электрогазоразрядной установке В5. Геометрически рабочая зона представляет собой полость между двумя коаксиальными конусами (рис. 2), из которых: внутренний — катод, внешний — анод. Поток очищенного газа вместе с атмосферным воздухом поступает сверху в рабочую область через кольцевую щель между конусами и выходит снизу.

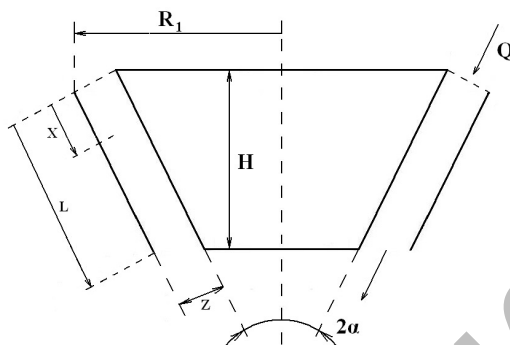


Рис. 2. Геометрия рабочей зоны:  $Z$  — рабочее расстояние между поверхностями анода и катода;  $\alpha$  — половина угла у вершины конусов;  $R_1$  — радиус кромки перелива анода;  $x$  — расстояние от кромки перелива до текущей точки на аноде вдоль образующей конуса анода;  $L$  — длина образующей рабочей части конуса анода;  $H$  — высота инжектора

Сечение рабочей области конусом, перпендикулярным (как поверхность) конусам анода и катода, имеет площадь

$$S = p - qx; \quad (1)$$

$$p = 2\pi R_1 Z - \pi Z^2 \cos \alpha; \quad (2)$$

$$q = 2\pi Z \sin \alpha. \quad (3)$$

В условиях эксперимента определено время, необходимое частице газа для достижения уровня  $x$  при расходе газа на входе установки  $Q$ , который не меняется на протяжении всего пути потока одинакового сечения:

$$t(x) = \frac{1}{Q} \int_0^x S dx = \frac{1}{Q} \left( pX - q \frac{X^2}{2} \right). \quad (4)$$

Время пребывания частицы газа в рабочей области:

$$T = \frac{1}{Q} \left( pL - q \frac{L^2}{2} \right) = \frac{1}{Q} \left( \frac{pH}{\cos \alpha} - \frac{qH^2}{2 \cos^2 \alpha} \right). \quad (5)$$

Средняя скорость движения газа в рабочей области на уровне  $x$ :

$$V(x) = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{p - qx}. \quad (6)$$

Для установки В5:  $R_1 = 1,65$  м;  $H = 1$  м;  $Z = 0,22$  м;  $x = 0$ ,  $L$ ,  $\alpha = 30^\circ$ , получены:

$$S = 2,149 - 0,691x;$$

$$t(x) = \frac{1}{Q} (2,149x - 0,346x^2);$$

$$V(x) = \frac{Q}{2,149 - 0,691x};$$

$$L = \frac{1}{\cos 30^\circ} = 1,155 \text{ м.}$$

Для  $Q = 900 \div 13500 \text{ м}^3/\text{ч} = 0,25 \div 3,75 \text{ м}^3/\text{с}$  расчетные данные приведены в таблице 1.

Параметры газового потока в установке В5

$Q$ , м <sup>3</sup> /с	$Q = 0,25$ м <sup>3</sup> /с		$Q = 3,75$ м <sup>3</sup> /с	
	$x = 0$	$x = L$	$x = 0$	$x = L$
$t$ , с	0	8,08	0	0,54
$V$ , м/с	0,116	0,185	1,74	2,78
$S$ , м <sup>2</sup>	2,149	1,351	–	–

## Результаты и их обсуждение

На основании выбранных гидромеханических и электромеханических условий процесса в газоразрядной зоне установки В5 проведены расчеты возможности диссоциации диоксида углерода с образованием сажи.

Объем рабочей области  $W$  до уровня  $x$  определен как

$$W = \int_0^x S dx = \left( pX - q \frac{X^2}{2} \right). \quad (7)$$

Объем всей рабочей области имеет значение:

$$W(L) = \left( pL - q \frac{L^2}{2} \right) = \left( 2,149 \cdot 1,155 - 0,691 \cdot \frac{1,155^2}{2} \right) = 2,021 \text{ м}^3. \quad (8)$$

Количество ионов, образующихся в секунду на поверхности катода, составляет:

$$n_u = \frac{I}{e} = \frac{3,5 \cdot 10^{-3}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 2,19 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}, \quad (9)$$

где  $e = 1,16 \cdot 10^{-19} \text{ К}$  — заряд электрона;  $E = 105 \text{ кВ}$  — рабочее напряжение;  $I = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ А}$  — ток инжектора.

По расчетным данным [5] плотность ионов, одновременно находящихся в рабочей области,  $Z_u = 10^{15} \text{ м}^{-3}$ , т.е. количество ионов в рабочей области в данный момент времени составляет:

$$N_u = Z_u \cdot W(L) = 10^{15} \cdot 2,021 = 2,021 \cdot 10^{15}. \quad (10)$$

За время нахождения частицы газа в рабочей области от 0,54 до 8,08 с заряд рабочей области пополнится от  $0,54 \cdot 2,19 \cdot 10^{16} = 1,18 \cdot 10^{16}$  до  $8,08 \cdot 2,19 \cdot 10^{16} = 17,7 \cdot 10^{16}$ , т.е. полный заряд рабочей области обновится с  $\frac{1,18 \cdot 10^{16}}{2,021 \cdot 10^{15}} = 5,8$  до  $\frac{17,7 \cdot 10^{16}}{2,021 \cdot 10^{15}} = 87,6$  раза при расходе газа от 3,75 до 0,25 м<sup>3</sup>/с соответственно.

Определим количество элементарных зарядов, вышедших из катода, на единицу объема прошедшего газа:

$$N_{э.з.}(Q) = \frac{n_u \cdot T}{Q \cdot T} = \frac{2,19 \cdot 10^{16}}{Q}. \quad (11)$$

Для  $Q = 0,25 \div 3,75 \text{ м}^3/\text{с}$ :

$$N_{э.з.}(0,25) = \frac{2,19}{0,25} \cdot 10^{16} = 8,76 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3};$$

$$N_{э.з.}(3,75) = \frac{2,19}{3,75} \cdot 10^{16} = 0,58 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}.$$

Таким образом, учитывая, что при давлении 725 мм рт. ст. и температуре 23 °С моль газа занимает 22,9 л, в расчете на 1 молекулу проходящего через рабочую область газа количество элементарных зарядов, прошедших через газ, составит:

$$N_m^{-1}(0,25) = \frac{1000}{22,9} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot \frac{1}{8,76 \cdot 10^{16}} = 0,30 \cdot 10^7;$$

$$N_m^{-1}(3,75) = \frac{1000}{22,9} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot \frac{1}{0,58 \cdot 10^{16}} = 4,53 \cdot 10^7.$$

Количество диссоциированных в установке молекул  $\text{CO}_2$  при концентрации его на входе в рабочую область от 0,01 до 0,05  $\text{м}^3/\text{с}$  на 1 элементарный заряд приведено в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Количество диссоциированных в установке молекул  $\text{CO}_2$ ,  
приходящееся на 1 элементарный заряд ионного тока

$Q (\text{м}^3/\text{с})$	0,25	3,75
$[\text{CO}_2] = 0,01$	$0,3 \cdot 10^7$	$4,53 \cdot 10^7$
$[\text{CO}_2] = 0,05$	$1,5 \cdot 10^7$	$22,7 \cdot 10^7$

Из приведенных данных следует, что для построения качественной химической и кинетической модели процессов в рабочей области каждый ион, проходя через очищаемый газ в том или ином виде, должен вызвать порядка не менее  $10^7$  актов конверсии С из  $\text{CO}_2$ .

Приведенные в уравнениях (1)–(11) энергетические расчеты исключают возможность конверсии С из  $\text{CO}_2$  только за счет энергии химических связей компонентов газового потока, поэтому, предположительно, дополнительным источником энергии может служить энергия межмолекулярных взаимодействий молекул паров воды.

Таким образом, процессы под воздействием электрических зарядов могут идти через фазу образования кластеров, включающих в себя молекулы  $\text{CO}_2$ , «ионы» и молекулы воды.

На роль ионов — носителей отрицательного заряда в газовой среде установки могут претендовать ионы, во-первых, могущие образовываться в прикатодной области, а во-вторых, имеющие достаточно большую энергию сродства к электрону, значения которых приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Сродство к электрону ионов рабочей зоны установки В5

Ион	$\text{H}^-$	$\text{O}^-$	$\text{O}_2^-$	$\text{O}_3^-$	$\text{H}_2\text{O}^-$	$\text{CO}_2^-$	$\text{C}^-$	$\text{C}_2^-$	$\text{OH}^-$
Энергия сродства к электрону, эВ	0,75	1,46	0,44	2,9	0,9	3,8	1,27	3,5	1,83

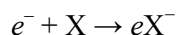
Как было указано в работах [5–6], на разрушение 1 молекулы  $\text{CO}_2$  до С и  $\text{O}_2$  необходимо минимум 9 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , при этом должен образоваться кластер из молекулы  $\text{CO}_2$  и минимум 9 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , имеющий по крайней мере 1 избыточный электрон.

В такой конфигурации кластер должен распадаться, разорвав межмолекулярными связями  $\text{H}_2\text{O}$  молекулу  $\text{CO}_2$  на С и  $\text{O}_2$ , но от него должна отделиться молекула  $\text{O}_2$ . Кроме того, этот кластер должен потерять свой отрицательный заряд, поскольку данный заряд должен будет участвовать в образовании порядка  $10^7 \div 10^8$  таких кластеров.

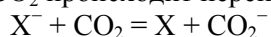
Кроме того, полученные из молекул воды и атомарного углерода кластеры должны успеть соединиться в кластеры больших размеров, затем снова получить заряд и электрическим полем рабочей области осадиться на аноде.

Таким образом, можно предложить следующий механизм цепочки электрохимических реакций распада оксидов углерода, отвечающий этим требованиям:

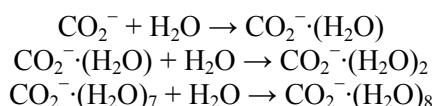
1. В прикатодной области образуются ионы  $\text{X}^-$ , в качестве которых наиболее вероятны  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{OH}^-$ :



2. При столкновении с молекулой  $\text{CO}_2$  происходит перенос заряда с  $\text{X}^-$  на  $\text{CO}_2$ :



3. Далее начинается цепочка прилипания неионизированных молекул воды к полученному иону  $\text{CO}_2^-$ :



4. Присоединение ещё одной молекулы воды уже энергетически достаточно для диссоциации  $\text{CO}_2$ :  

$$\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{C} \cdot (\text{H}_2\text{O})_9 + \text{O}_2]^-$$

Для обеспечения объема конвертируемого в установках типа В углерода полученный кластер либо потеряет электрон, поскольку он должен участвовать в  $10^7 \div 10^8$  актах диссоциации молекул  $\text{CO}_2$ , либо процесс роста кластера продолжится присоединением молекулы воды и недиссоциированных молекул  $\text{CO}_2$ .

Диссоциация  $\text{CO}_2$  в последнем случае будет происходить в составе кластера. Потеря электрона кластера может произойти только под воздействием внешнего электрического поля, для чего он должен попасть в область пристривного пространства игл катода, где электрического поля уже достаточно для деионизации кластера, но недостаточно для его полного разрушения.

Рост кластера за счёт присоединения молекул воды может продолжаться до тех пор, пока энергия связи сталкивающейся с ним молекулы воды заметно превзойдет её тепловую энергию. Предельный объём такого кластера можно оценить, сравнивая эти энергии.

Энергия диполя в поле одного элементарного электрического заряда равна

$$E = \frac{De}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (12)$$

где  $D$  — дипольный момент молекулы;  $e$  — заряд электрона, равный  $1,6 \cdot 10^{-19}$  К;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $r$  — расстояние от заряда до середины диполя.

Средняя тепловая энергия 3-атомной молекулы:

$$E = 3kT, \quad (13)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/град;  $T$  — абсолютная температура.

Исходя из уравнений (12)–(13) при дипольном моменте воды  $D(\text{H}_2\text{O}) = 1,84$  Дебая =  $\frac{1,84}{3} 10^{-29}$  К·м, можно рассчитать радиус предельного объёма кластера:  $r = 88 \cdot 10^{-10}$  м.

Тогда при газокинетическом диаметре  $\text{H}_2\text{O}$ , равном  $2,7 \cdot 10^{-10}$  м, число молекул воды в полученном кластере может достигнуть

$$K \sim \left( \frac{88 \cdot 10^{-10}}{2,7 \cdot 10^{-10}} \right)^3 = 34622.$$

Число молекул  $\text{CO}_2$  в образующемся кластере определяется отношением концентраций  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:18$ ) и отношением дипольных моментов.

Полученные комплексные соединения  $\text{C}_s(\text{H}_2\text{O})_a$  после потери заряда соответствующими токами объединяются в более крупные, получают снова избыточный заряд и электрическим полем рабочей области осаждаются на аноде.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в реакционной зоне электрогазоразрядной установки В5 за счет образования кластеров между ионизированными частицами диоксида углерода и конденсирующими на ее поверхности молекулами воды осуществляются процессы диссоциации  $\text{CO}_2$  на исходные элементы; не исключаются восстановительные процессы с участием атомарного водорода.

## References

1. Zenin S.V., Tyaglov B.V. The hydrophobic model of the structure of water molecules associate // J. Phys. Chemistry. — 1994. — Vol. 68. — № 4. — P. 636–641.
2. Zenin S.V. Investigation of the structure of water by proton magnetic resonance method // Reports Russian Academy of Science. — 1993. — Т. 332. — № 3. — P. 328–329.
3. Zenin S.V., Tyaglov B.V. The nature of hydrophobic interaction. The emergence of orientation fields in aqueous solutions // J. Phys. Chemistry. — 1994. — Vol. 68. — № 3. — P. 500–503.
4. Loshitskii P.P., Sytnik M.G. Own radiation of the cluster system of water // Electronics and Communications. — 2002. — № 15. — P. 170–172.
5. Borisenko A.V., Grishin A.V., Gazaliev A.M., Muldahmetov Z.M., Zhurinov M.J. Active factors of dark electric discharge between the needle cathode and a liquid anode in the solid electrode-gas-liquid system // Reports of National Academy of Sciences of Kazakhstan. — 2006. — № 6. — P. 69–74.
6. Borisenko A.V., Gazaliev A.M., Grishin A.V., Novick D., Rasskazova T.N. Plasma-chemical recovery of carbon oxides from flue gases in a unipolar ionization // Abstracts. International conference «Lomonosov-2006». — М., 2006. — Vol. 1. — P. 120.