

04;12

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ПРИМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© С.П.Бугаев, В.А.Кувшинов, Н.С.Сочугов, П.А.Хряпов

Приведены результаты исследований энергетических характеристик процесса глубокой очистки воздуха от примеси пентана и ксилола в барьерном разряде. Показано, что при низких начальных концентрациях углеводородной примеси в результате прерывания последовательной реакции окисления образуются промежуточные продукты неполного окисления, в частности спирты, альдегиды. Повторное иницирование реакции окисления промежуточных продуктов активным кислородом приводит к увеличению энергозатрат на удаление одной молекулы углеводорода.

Снижение энергозатрат на окисление в области остаточных концентраций углеводорода, близких к предельно допустимой, достигается снижением частоты возбуждения заряда.

К одной из важных экологических задач необходимо отнести разработку методов борьбы с загрязнением атмосферы парами ограниченных веществ, входящих в состав вентиляционных выбросов многих предприятий. Активно развиваются плазмохимические методы очистки в разрядах с неравновесной плазмой [1-3]. Считается, что процесс окисления в различных видах электрических разрядов с неравновесной плазмой иницируется в реакции атомарного кислорода, озона или гидроксильного радикала с молекулой примеси. Дальнейший процесс может развиваться по пути последовательной реакции окисления [1] или по цепному механизму [2]. Поэтому энергозатраты на окисление одной молекулы углеводорода могут быть равны или ниже энергии, затрачиваемой на получение одного атома кислорода. Эти механизмы, однако, прекращают работать при низких начальных концентрациях загрязнения или при достижении остаточной концентрации примеси, близкой к предельно допустимой концентрации, поэтому изучение особенностей глубокой очистки воздуха является актуальной задачей. Целью настоящей работы является определение энергетических характеристик процесса очистки воздуха до уровня предельно допустимых концентраций, в плазме барьерного разряда, от примеси пентана и ксилола, являющихся представителями алифатических и ароматических углеводородов и типичными растворителями.

Эксперименты проводились с использованием проточного газоразрядного реактора коаксиальной конструкции. Возбуждение разряда осуществлялось высоковольтными

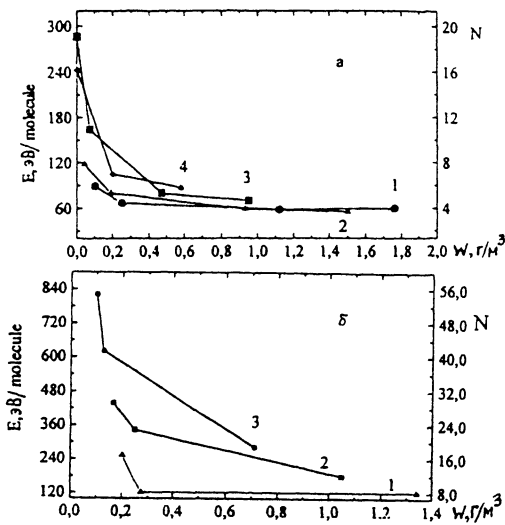
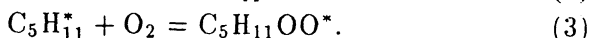
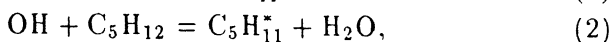
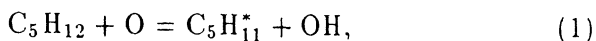


Рис. 1. Зависимости энергозатрат E (эВ/молекул) и количества атомов кислорода N , необходимых для окисления одной молекулы ксилотола (а) и пентана (б) от остаточной концентрации углеводорода W (г/м³) в очищаемом воздухе при различных частотах повторения импульсов: а — 1 — 0,05 кГц (12 кДж/м³); 2 — 0,1 кГц (23 кДж/м³); 3 — 0,25 кГц (65 кДж/м³); 4 — 0,5 кГц (110 кДж/м³). б — 1 — 0,5 кГц (18 кДж/м³); 2 — 1 кГц (50 кДж/м³); 3 — 2 кГц (110 кДж/м³).

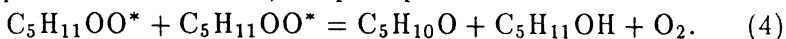
импульсами напряжения с длительностью 70 мкс и 80 нс, формируемыми высоковольтными генераторами. Частота повторения импульсов варьировалась в пределах 0,05–3 кГц. Начальная концентрация углеводорода в воздухе изменялась от 0,3 до 2 г/м³. Содержание примеси до и после очистки определялось хроматографически.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1, а, б. Приведены графики для различных значений частоты повторения импульсов, определяющей плотность энергии (кДж/м³). Производительность барьерного разряда по атомам кислорода составляет 6–7 атомов на 100 эВ [4,5], поэтому можно оценить среднее количество атомов кислорода, расходуемых на окисление одной молекулы органической примеси. Как следует из рис. 1, для рассматриваемой области концентраций энергозатраты на окисление одной молекулы углеводорода значительно превышают энергозатраты на получение одного атома кислорода или молекулы озона, способных инициировать реакцию окисления. Т.е. существуют механизмы, препятствующие протеканию последовательной реакции окисления углеводорода до CO_2 и H_2O . Анализ возможных реакций показал, что в неравновесной плазме существуют условия, способствующие прекращению реакции окисления и приводящие к образованию продуктов неполного окисления — спиртов, альдегидов, ки-

слот. Качественно это может быть объяснено в рамках следующей модели. Образование атомов кислорода происходит в канале микроразряда в течение ~ 10 нс. Плотность энергии в канале достаточна для создания концентрации атомов кислорода $\sim 10^{15}$ см $^{-3}$ [5]. Последовательность основных реакций, приводящих к обрыву процесса окисления, может быть записана на примере пентана следующим образом:



С реакциях (1), (2) происходит образование углеводородных радикалов. Реакцией, конкурирующей с (1), является образование озона, однако, поскольку от тоже является реакционноспособным, его появление приведет лишь к увеличению времени образования углеводородных радикалов. В быстрой реакции (3) образуются пероксильные радикалы $C_5H_{11}OO^*$ [6]. Они способны реагировать с молекулами исходного углеводорода примерно с той же скоростью, что и озон [7], но могут также вступать в радикал-радикальные реакции, приводящие к устойчивым продуктам, в частности спиртам и альдегидам, например:



Константы скорости этих реакций значительно выше, чем последовательных реакций окисления, поэтому образование продуктов неполного окисления весьма вероятно. Значительного накопления продуктов неполного окисления не происходит, поскольку они вступают в реакцию с атомарным кислородом или озоном легче, чем исходный углеводород [7], а концентрация атомарного кислорода или озона достаточна для повторного инициирования реакции окисления. Минимальное количество атомов кислорода, необходимое для окисления одной молекулы углеводорода, обнаруженное в экспериментах (рис. 1), имеет также смысл среднего числа обрывов последовательной реакции окисления одной молекулы углеводорода. Экспериментальное подтверждение существования промежуточных продуктов окисления пентана было получено при возбуждении разряда импульсами напряжения длительностью 80 нс. В этом случае разряд имел квазидиффузный характер и меньшую локальную концентрацию атомарного кислорода при той же средней мощности. Малая концентрация атомарного кислорода не обеспечивала многократного инициирования окисления промежуточных продуктов, поэтому продукты полного окисления пентана не являлись преобладающими. Хроматограммы углеводородных примесей в

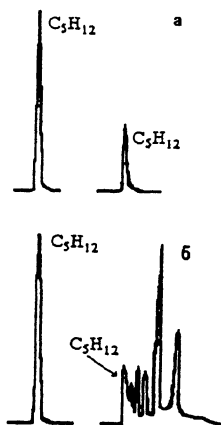


Рис. 2. Хроматограммы органической примеси в воздухе до обработки в барьерном разряде (слева) и после обработки (справа); а — импульсами микросекундной длительности, б — импульсами наносекундной длительности. Исходная концентрация пентана 0.56 г/м^3 .

воздухе до и после очистки для случаев микросекундного и наносекундного возбуждений разряда приведены на рис. 2, а, б. Основными продуктами неполного окисления пентана в наносекундном барьерном разряде являются вещества с молекулярной массой, превышающей молекулярную массу пентана.

При уменьшении остаточной концентрации углеводорода (рис. 1) просходит рост энергозатрат, обусловленный созданием избыточного количества атомарного кислорода. Снизить энергозатраты до предельной величины удастся подбором частоты повторения импульсов, обеспечивающей оптимальную концентрацию атомарного кислорода. Это позволяет произвести очистку воздуха до предельно допустимой концентрации примеси без увеличения энергозатрат относительно минимально достижимой величины.

Авторы выражают благодарность В.А. Визирю за предоставленный для экспериментов генератор высоковольтных наносекундных импульсов.

Список литературы

- [1] *McCulla W.H., Rosocha L.A., Neely W.C. et al.* // Proc. of First INEL Plasma Applications to Waste Treatement Workshop. Idaho Falls. Idaho. USA. Jan. 16-17. 1991. P. 1-25.
- [2] *Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е.* // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 18. С. 89-93.
- [3] *Русанов В.Д., Петрушев А.С., Потапкин Б.В. и др.* // ДАН. 1993. Т. 332. № 3. С. 306-308.
- [4] *Rosocha L.A., Coogan J.J.* // Proc. of 12th International Symposium on Plasma Chemistry. University of Minnesota. Minneapolis. USA. V. 2. P. 665-670.
- [5] *Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В.* Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. 176 с.
- [6] *Кондратьев В.Н.* // Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970. 351 с.
- [7] *Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 1. С. 51-55.

Институт сильноточной
электроники СО РАН

Поступило в Редакцию
2 июля 1996 г.