

03;04

Каталитический эффект электроотрицательных добавок при очистке воздуха от паров перхлорэтилена с помощью импульсного коронного разряда

© И.Е. Филатов, В.В. Уварин, Д.Л. Кузнецов

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: fil@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2017 г.

Обнаружено каталитическое влияние электроотрицательных добавок (CCl_4 и фреона-113) на процессы конверсии летучих органических соединений под действием неравновесной плазмы атмосферного давления, генерируемой импульсным коронным разрядом. Показано, что данные добавки в концентрации менее 0.1% значительно уменьшают ток разряда, но при этом энергетическая эффективность процесса удаления летучих органических соединений возрастает. На примере удаления паров перхлорэтилена (ПХЭ, C_2Cl_4) количественно продемонстрировано каталитическое влияние электроотрицательных добавок на процесс конверсии в воздухе и азоте. Так, добавка 0.085% CCl_4 в воздух позволяет снизить энергозатраты при удалении ПХЭ с концентрацией 0.09% в 2 раза (с 12 до 6 eV / molecule при степени очистки 63%). Предложены механизмы активного влияния электроотрицательных добавок на ток разряда и на процессы удаления примесей.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.24.45348.16857

Методы, использующие неравновесную низкотемпературную плазму атмосферного давления (ННП), широко используются для очистки воздуха от вредных примесей летучих органических соединений (ЛОС). Применение ННП позволяет инициировать плазмохимические процессы без существенного разогрева обрабатываемого воздуха [1–3]. Особое место занимают исследования по очистке воздуха от галогенсодержащих ЛОС, к которым относятся перхлорэтилен (ПХЭ, C_2Cl_4), трихлорэтилен, тетрахлорметан (CCl_4), фреон-113 ($\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{Cl}$) и др.

Эти соединения используются в качестве растворителей и представляют опасность для озонового слоя Земли. Примеры очистки воздуха от паров некоторых из этих галогенсодержащих ЛОС и сведения о механизмах их превращения приведены в [3–5]. Галогенсодержащие соединения отличаются высокой электроотрицательностью, и, как следствие, их превращения в значительной мере определяются участием процессов прилипания электронов. Известно, что такие примеси даже в небольшом количестве оказывают существенное влияние на электрические параметры разрядов. Кроме того, эти примеси оказывают активное каталитическое влияние на процессы удаления других сопутствующих компонентов из воздуха. Так, добавление в воздушную смесь порядка 0.1% CCl_4 или фреона-113 практически в 2 раза уменьшает энергию импульса разряда. Но эффективность удаления ряда примесей ЛОС при этом увеличивается. В настоящей работе приведены результаты исследования процесса удаления ПХЭ из воздуха и азота в присутствии CCl_4 и фреона-113 и без них, демонстрирующие в явном виде каталитический эффект добавки.

ПХЭ широко применяется как малотоксичный растворитель и, будучи непредельным соединением, удаляется с высокой эффективностью из воздуха с помощью ННП. Добавка CCl_4 позволяет дополнительно снизить энергозатраты. Эффективность удаления добавки CCl_4 (и фреона-113) значительно ниже эффективности удаления ПХЭ, т.е. можно говорить о каталитическом влиянии добавок на процесс. В настоящей работе описывается эксперимент и приводится объяснение эффекта электроотрицательных примесей. Исследование подобных модельных смесей, в которые электроотрицательные компоненты добавляются целенаправленно, позволит влиять на механизмы превращения ЛОС под действием ННП. Данный прием открывает новые возможности метода модельных смесей, экспериментальная база которого описана ранее в [6], и может применяться для исследования взаимного влияния примесей в газовых смесях при воздействии ННП, генерируемой различными электрофизическими методами.

Для изучения конверсии ЛОС в плазме разряда применялась экспериментальная установка, описанная в [6]. Основу установки составлял плазмохимический реактор (ПХР) диаметром 205 mm, общий объем газовой системы ПХР 26 л. Питание разряда осуществлялось от генератора импульсов высокого напряжения СМ-4Н [7], коронный разряд зажигался внутри камеры между потенциальным электродом из

стальной проволоки диаметром 0.24 mm и внутренней поверхностью трубы из нержавеющей стали диаметром 88 mm и длиной 56 cm. Параметры разряда измерялись с помощью осциллографа Tektronix TDS-5054B с соответствующими схемами согласования. Как показали эксперименты, эти параметры сильно зависели от газового состава внутри ПХР. В воздухе и азоте без галогенсодержащих примесей параметры разряда были следующими: ток (амплитуда) 700–750 А, напряжение (амплитуда) 110–120 kV, длительность импульса напряжения на полувысоте 20 ns. Энергия импульса при этом составляла 0.6–0.7 J. Энерговклад и параметры импульсов в значительной степени зависели от добавок хлорсодержащих соединений. Так, при добавлении 0.08–0.1% ПХЭ ток уменьшался до 500 А, длительность импульса возрастала до 30 ns при амплитуде напряжения 120 kV, энергия импульса составляла 0.5 J. При содержании в смеси 0.1% CCl_4 или 0.1% $\text{CCl}_4 + 0.1\%$ ПХЭ ток уменьшался до 400 А, амплитуда напряжения не менялась; длительность импульса напряжения на полувысоте увеличивалась до 40 ns, энергия импульса уменьшалась до 0.36 J. В проводимых экспериментах основное внимание уделялось энерговкладу, так как именно энергетические параметры процесса очистки являются принципиально важными. В каждой серии экспериментов по осциллограммам вычислялась энергия импульса, из которой рассчитывался энерговклад на единицу объема $E[\text{J/l}]$. Для анализа состава смеси использовался хроматограф „Кристалл-2000“ с пламенно-ионизационным детектором, относительная погрешность анализа не превышала 5%. Давление газовых смесей в ПХР равнялось атмосферному при температуре 298 K. Методика эксперимента включала в себя ввод жидких компонентов в количестве по 0.10 ml непосредственно в камеру ПХР. После стабилизации концентраций компонентов в газовой фазе производилась серия импульсов разряда, затем следовал анализ. Объектом исследования являлись концентрационные зависимости компонентов смеси от вкладываемой в газ энергии.

На рис. 1, *a* показан процесс удаления ПХЭ в сухом воздухе (кривая 1). При добавлении CCl_4 энергетическая эффективность удаления ПХЭ значительно увеличивается (кривая 2), причем концентрация CCl_4 не претерпевает значительных изменений (кривая 3). На рис. 1, *b* показан аналогичный эксперимент с использованием азота в качестве основы газовой среды. Общая эффективность удаления ПХЭ в азоте несколько ниже, чем в сухом воздухе, но также достаточно велика, что

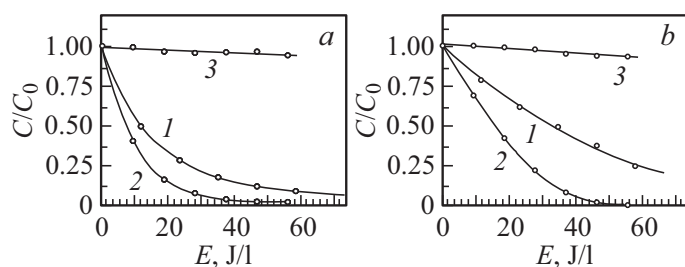


Рис. 1. Зависимости относительной концентрации C/C_0 от удельной энергии E : 1 — C_0 (ПХЭ) = 840 ppm, без добавления CCl_4 , 2 — C_0 (ПХЭ) = 840 ppm, с добавлением 890 ppm CCl_4 , 3 — изменение концентрации CCl_4 при C_0 (CCl_4) = 890 ppm в последнем случае. Газовая смесь — сухой воздух (а), сухой азот (b).

позволяет говорить об активном влиянии как азота, так и кислорода на процесс удаления ПХЭ. При этом каталитический эффект CCl_4 очевиден в обоих случаях. Так, добавка 890 ppm CCl_4 уменьшает энергозатраты на удаление одной молекулы ПХЭ (ε) с 19 до 9 eV / molecule в азоте и с 12 до 6 eV / molecule в воздухе при степени конверсии 63% и начальной концентрации ПХЭ 840 ppm. Энергозатраты на удаление молекулы CCl_4 в этих экспериментах составили 170 и 230 eV / molecule для воздуха и азота соответственно.

Исследование различных электроотрицательных добавок вместо CCl_4 показало, что подобным действием обладает и ряд других соединений, молекулы которых отличаются повышенным сродством к электрону (а значит, и высокими значениями констант прилипания электрона). Например, на рис. 2 показаны результаты экспериментов с добавкой фреона-113. Каталитический эффект последнего аналогичен CCl_4 , при этом расход добавки в процессе обработки газовой смеси разрядом еще ниже. Добавка 730 ppm фреона-113 приводит к снижению энергозатрат на удаление ПХЭ в воздухе с 12 до 5.5 eV / molecule. При этом затраты на удаление одной молекулы фреона приблизительно оценены методом экстраполяции как 1600 eV / molecule.

Каталитический эффект фреона-113 и механизмы его влияния на процессы, по-видимому, аналогичны таковым для CCl_4 , поэтому даль-

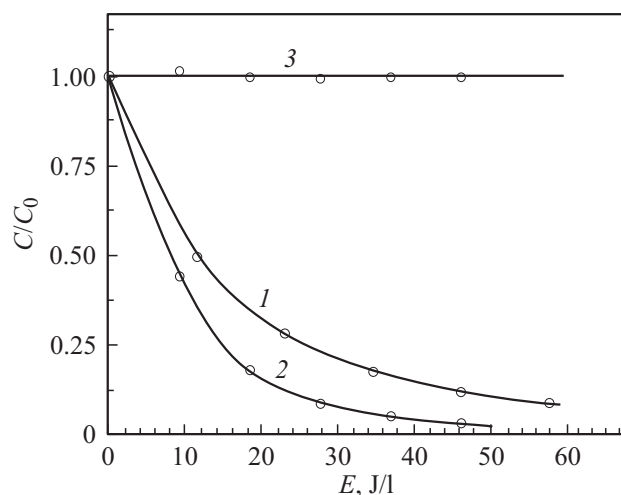


Рис. 2. Зависимости относительной концентрации C/C_0 от удельной энергии E : 1 — C_0 (ПХЭ) = 840 ppm, без добавления фреона-113, 2 — C_0 (ПХЭ) = 840 ppm, с добавлением 730 ppm фреона-113, 3 — изменение концентрации фреона-113 при C_0 (фреон-113) = 730 ppm в последнем случае. Газовая смесь — сухой воздух.

нейшие предположения о механизмах удаления ПХЭ в значительной степени справедливы как для CCl_4 , так и для фреона-113.

При зажигании разряда в смеси азота и ПХЭ активно протекают процессы прилипания электронов к молекулам C_2Cl_4 , в результате чего существенно снижается ток разряда, а значит, и энерговклад в газовую смесь. Конверсия ПХЭ происходит в процессах активации молекул C_2Cl_4 или образованных из них отрицательных ионов по двойной связи углерод–углерод либо при электронном ударе, либо в столкновениях с электронно-возбужденными молекулами азота (триpletные и синглетные состояния), либо в реакциях перезарядки с ионами N_2^+ и N_4^+ . Подобные механизмы реализуются в процессах конверсии толуола [8]. В дальнейшем активные радикалы полимеризуются с образованием нелетучих соединений.

В разряде в смеси воздуха и ПХЭ к трем механизмам конверсии последнего, действующим в смеси азота и C_2Cl_4 , добавляется механизм

окисления C_2Cl_4 атомами кислорода. Хотя паразитный процесс образования озона несколько снижает эффективность процесса конверсии C_2Cl_4 в реакциях с электронно-возбужденными молекулами азота, вклад реакций окисления C_2Cl_4 , по-видимому, оказывается более существенным в его конверсии. В результате удаление ПХЭ в воздухе происходит эффективнее, чем в азоте.

Тетрахлорметан CCl_4 является сильнейшим электроотрицательным соединением. В разряде CCl_4 практически не расходуется, выступая в роли катализатора, но при этом существенно снижает ток разряда и энерговклад в газовую смесь. Причины повышения эффективности конверсии C_2Cl_4 в азоте при добавлении CCl_4 не вполне ясны. Вероятно, к трем механизмам конверсии, действующим в азоте, добавляются трехчастичные процессы взаимодействия активных хлорсодержащих радикалов с третьей частицей — CCl_4 или отрицательными ионами на ее основе, в результате чего происходит полимеризация и осаждение продуктов на стенки разрядной камеры.

В работе [9] сообщается о существенной роли процессов прилипания электронов к молекулам кислорода при удалении оксидов серы и азота в тлеющем разряде в потоке газа. Авторы отмечают также влияние добавок паров воды на эффективность удаления примесей. В наших экспериментах важную роль играют процессы прилипания электронов к электроотрицательным добавкам (CCl_4 и фреон-113), а каталитический эффект добавок более явно выражен, несмотря на их значительно меньшую концентрацию.

Влияние добавок CCl_4 к смеси воздуха и C_2Cl_4 может быть аналогичным влиянию SF_6 в [10]. В разрядной плазме в смеси воздуха, C_2Cl_4 и CCl_4 протекают все процессы конверсии, характерные для смеси азота, C_2Cl_4 и CCl_4 , а также процессы окисления с участием атомарного кислорода. Кроме того, процессы тушения электронно-возбужденных молекул азота молекулами CCl_4 и хлорсодержащими отрицательными ионами могут снизить концентрацию триплетов $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ и уменьшить вклад канала паразитного расходования атомарного кислорода [11]



Атомарный кислород, не израсходованный в паразитной реакции (1), может принять участие в окислении продуктов диссоциации C_2Cl_4 и увеличить степень конверсии ПХЭ.

Таким образом, электроотрицательные добавки не только уменьшают ток импульсного разряда и энергозатраты от импульса, но и увеличивают степень конверсии ПХЭ в воздухе и азоте. Механизм такого влияния требует дальнейшего исследования. Найденные закономерности, по-видимому, характерны для различных неопределенных ЛОС и будут полезны при разработке новых энергоэффективных технологий очистки воздуха.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-0006 при поддержке РФФИ (проект № 17-08-01212а).

Список литературы

- [1] *Penetrante B.M., Schultheis S.E.* Non-thermal plasma techniques for pollution control. NATO ASI Ser. B. Heidelberg: Springer, 1993. V. 634. Pt. A. 398 p.; Pt. B. 397 p.
- [2] *Xiao G., Xu W., Wu R., Ni M., Gao X., Luo Z., Cen K., Du C.* // Plasma Chem. Plasma Proc. 2014. V. 34. Iss. 5. P. 1033–1065.
- [3] *Parvulescu V.I., Magureanu M., Lukes P.* Plasma Chemistry and catalysis in gases and liquids. Weinheim: Wiley, VCH Verlag & Co. KGaA, 2012. 401 p.
- [4] *Kirkpatrick M.J., Finney W.C., Locke B.R.* // Plasmas Polymers. 2003. V. 8. N 3. P. 165–177.
- [5] *Magureanu M., Mandache N.B., Parvulescu V.I.* // Plasma Chem. Plasma Proc. 2007. V. 27. Iss. 6. P. 679–690.
- [6] *Филатов И.Е., Уварин В.В., Кузнецов Д.Л.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 18. С. 1–9.
- [7] *Рукин С.Н.* // ПТЭ. 1999. № 4. С. 5–36.
- [8] *Трушкин А.Н., Грушин М.Е., Кочетов И.В., Трушкин Н.И., Акишев Ю.С.* // Физика плазмы. 2013. Т. 39. № 2. С. 193–209.
- [9] *Akishev Yu., Deryugin A., Kochetov I., Napartovich A., Trushkin N.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. V. 26. N 10. P. 1630–1637.
- [10] *Новоселов Ю.Н., Рыжов В.В., Суслов А.И.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 1. С. 49–52.
- [11] *Ахмеджанов Р.А., Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Иванов О.А., Колыско А.Л.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. В. 3. С. 9–18.