

УДК:539.141;537.868

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ КОРОННОГО РАЗРЯДА И ЕГО КОМБИНИРОВАНИЕ С КАТАЛИТИЧЕСКИМИ МОДУЛЯМИ ДЛЯ ЗАДАЧ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА**А.С. Бесов^{1,2}, М.Н. Люлюкин¹, А.В. Воронцов¹**¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5,²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2.

E-mail: besov@catalysis.ru

Аннотация

Оптимизация параметров коронного разряда и комбинации плазменного блока формирования катализаторов проводилась с целью улучшения процесса очистки воздуха. Полученные результаты показывают, что применение плазмакаталитического комбинированного метода имеет большую перспективу.

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, коронный разряд, очистка воздуха, примеси, окислители, катализ

Введение

В современном мире проблема очистки воздуха от вредных примесей становится все более актуальной, так как большое количество молекулярных загрязнителей воздуха обладает токсичными свойствами. Существующие методы решения указанной проблемы основаны на переводе примесей в другое состояние и на их деструкцию [1]. Среди деструктивных способов очистки воздуха особое место занимают каталитические методы, способные с высокой скоростью превращать вредные примеси в нетоксичные вещества.

Относительно недавно начали развиваться передовые окислительные технологии, основанные на генерации сильных окислителей (кислородсодержащие радикалы, озон, перекись водорода) непосредственно в потоке газа. Одним из экономичных способов получения таких окислителей является использование неравновесной низкотемпературной плазмы при атмосферном давлении. Генерируемые в разряде перегреты электроны практически не изменяют кинетическую энергию молекул, при столкновении с ними, что позволяет создавать высокую концентрацию кислородсодержащих активных частиц в потоке загрязненного воздуха без его заметного разогрева. Столкновение этих электронов с молекулами воздуха (азот, кислород, вода) вызывают их возбуждение, ионизацию и диссоциацию. Образуются короткоживущие радикалы, такие как $O(^3P)$, $O(^1D)$, $N(^1S)$, $OH\cdot$, $HO_2\cdot$, реакции с участием

которых приводят к росту концентрации долгоживущих активных частиц, таких как O_3 , H_2O_2 , NO . Радикалы реагируют с молекулами загрязнителей воздуха и инициируют их деструкцию до продуктов глубокого окисления.

На протяжении последних десятилетий нетермическая плазма широко используется в различных областях науки и техники (газовые лазеры, плазмохимические реакторы, генераторы озона и т.д.). Однако широкомасштабное применение нетермической плазмы для очистки воздуха требует снижения энергозатрат и уровня выбросов нежелательных побочных продуктов, таких как озон, окислы азота и продукты частичного окисления.

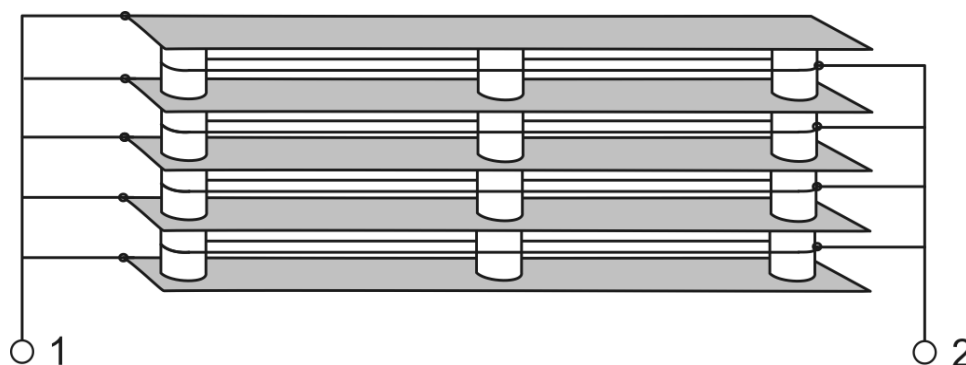
Для повышения эффективности систем обработки газов нетермической плазмой развиваются комбинированные методы, основанные на совместном воздействии плазмы и катализаторов [2]. Такое сочетание призвано снизить энергозатраты и уменьшить выбросы побочных продуктов. Положительный эффект возникает в результате взаимодействия активных частиц плазмы с поверхностью катализатора, адсорбции загрязняющих веществ и побочных продуктов, а также их разложения на поверхности катализатора.

Экспериментальная установка

В работе использовалась ячейка коронного разряда, построенная по классической схеме блока электростатической фильтрации с параллельными проволочками, расположенными

между параллельными пластинами (Рис. 1). Проволочки натягивались на зафиксированные фторопластовые изолирующие стержни. К коронирующим электродам (проволочкам) подводилось постоянное напряжение отрицательной полярности. Такая схема была выбрана из-за относительной простоты сборки, возможности модифицирования заменой коронирующей

проволоки на проволоку другого сечения и возможности моделирования параметров коронного разряда в ней [3]. В качестве электродов использовались проволочки из нихрома диаметром 0,08, 0,2, 0,4 и 0,8 мм. Их длина составляла 290 мм, а активный объем ячейки коронного разряда составлял 0,91 л.



1 – клемма пластин, 2 – клемма коронирующих электродов

Рис. 1. Общий вид ячейки коронного разряда.

Для анализа состава газовой смеси использовался метод ИК-Фурье спектроскопии *in situ*, так как это информативный и удобный метод, позволяющий в реальном масштабе времени идентифицировать и измерять концентрацию исходных и промежуточных продуктов. Запись спектров осуществлялась на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vector 22 с использованием многопроходной газовой кюветы Infrared Analysis Model 3-8-N с длиной оптического пути 8 метров.

Результаты и их обсуждение

Влияние диаметра коронирующего электрода на окисление паров ацетона и этанола

В ходе эксперимента, начиная с момента включения разряда, происходит падение концентрации паров исходного субстрата и рост концентраций оксидов углерода, что свидетельствует не только о расходовании субстрата, но и протекании реакций окисления.

При этом наблюдается зависимость значения скорости деструкции паров от мощности разряда и диаметра коронирующего электрода:

- при фиксированном диаметре электрода и увеличении мощности разряда растёт скорость деструкции паров примесей, но

растут и энергозатраты – расход энергии, отнесённый к скорости удаления паров;

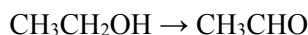
- при фиксированной мощности и с увеличением диаметра электрода, растёт скорость, а энергозатраты снижаются (Рис.2).

Из наблюдаемых закономерностей можно сделать вывод, что наиболее эффективно использование электрода большего диаметра при меньшей мощности. Это серьёзное преимущество при практической реализации указанного способа очистки.

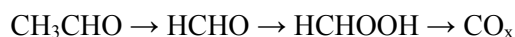
Если сравнивать численно окисление паров ацетона и этанола, то рост энергоэффективности более заметен при окислении этанола. При этом наименьшее соответствующее значение энергии для разрушения молекулы этанола составляет 600 эВ на молекулу (при 15 Вт и электроде 0,8 мм). В тех же условиях для ацетона это значение составляет 1,9 кэВ на молекулу. Соответственно, для разрушения одной молекулы этанола в одинаковых условиях требуется приблизительно в 3 раза меньше энергии, чем для молекулы ацетона.

Также кинетические кривые концентраций промежуточных продуктов реакций окисления указывают на то, что превращение протекает преимущественно по цепи последовательной реакции с накоплением и расходованием интермедиатов.

Например, этанол сначала превращается в ацетальдегид:



и далее превращение проходит по двум различным путям: образование формальдегида непосредственно из ацетальдегида с последующим окислением в муравьиную кислоту и оксиды углерода



или через образование уксусной кислоты с превращением далее в формальдегид со всеми последующими реакциями

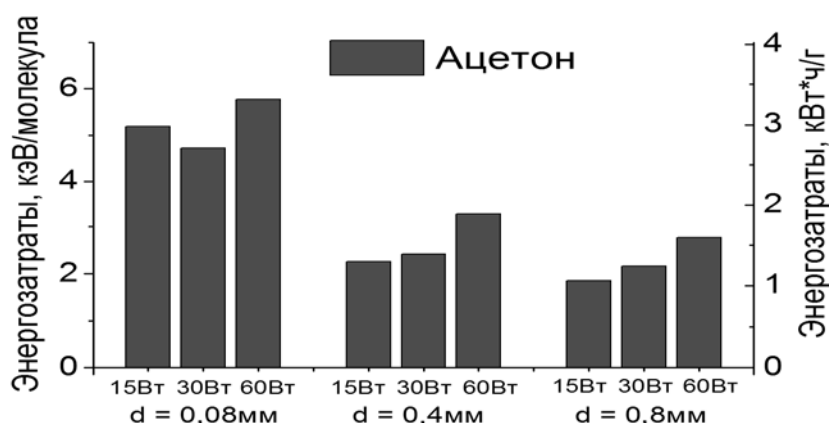
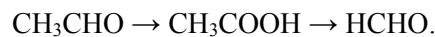


Рис. 2. Энергетические затраты при деструкции паров ацетона.

Плазмофотокаталитическое окисление паров ацетона

Хорошо известно, что совместное применение плазмохимического и фотокаталитического блоков в системах очистки газов приводит к росту эффективности системы очистки в целом [4]. Так, при включении блока коронного разряда, расположенного перед блоком фотокаталитического окисления, происходит заметное ускорение как процессов расходования паров субстратов, так и процесса образования CO_2 , являющегося продуктом их окисления. Для определения непосредственных причин наблюдаемых явлений были проведены эксперименты, с разбиением на несколько этапов. Каждый из этапов представлял определённый тип воздействия или их комбинацию (коронный разряд, фотокатализ, генерированный разрядом озон). В качестве фотокатализатора использовался диоксид титана TiO_2 Hombifine N.

При поэтапном сравнении скоростей, было обнаружено, что скорость удаления паров ацетона на этапе совместного воздействия больше суммы скоростей на этапах отдельных воздействий. Это указывает на проявление синергетического эффекта. Если же при срав-

нении сумм скоростей учитывать фотокаталитическое окисление в присутствии озона, то наблюдается хорошее совпадение значений скоростей отдельного воздействия и суммарного. Последнее свидетельствует об эквивалентности наблюдаемого эффекта ускорению фотокаталитического окисления в присутствии подводимого извне озона.

Фотокаталитическое окисление в присутствии озона достаточно хорошо представлено в литературе. Факт ускорения процесса связывают с тем, что в присутствии озона образование таких активных частиц, как гидроксильные радикалы и анион радикалы, происходит на поверхности катализатора более активно, чем при участии только кислорода.

Плазмокаталитическое окисление паров ацетона и этанола в присутствии катализаторов разложения озона

Поскольку при горении коронного разряда в кислородсодержащей атмосфере происходит образование и накопление озона, естественным способом повышения эффективности таких систем очистки является использование этого озона. Реализуется такой подход за счёт

использования различных катализаторов разложения озона за зоной генерирования разряда. Например, в работе [5] показано, что применение катализатора $\text{CuOMnO}_2/\text{TiO}_2$ наравне со снижением концентрации озона позволяет повысить степень окисления паров толуола.

Для выяснения влияния состава катализатора на использование озона, применялись катализаторы, синтезированные нанесением солей меди и марганца на диоксид титана из

водных растворов (Таблица 1). Далее смесь высушивалась и прокаливалась при 500°C . Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии подтверждалось наличие на поверхности состояний меди и марганца Cu^{2+} и Mn^{4+} , что свидетельствовало о наличии на поверхности активного компонента без образования отдельной фазы.

Таблица 1. Синтезированные катализаторы и значения удельных площадей поверхности

№	Катализатор	Порядок нанесения	$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$
1	TiO_2 Hombifine N	-	350
2	CuO/TiO_2 (3%)	-	117
3	$\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ (6,8%)	-	111
4	в1. $\text{CuOMnO}_2/\text{TiO}_2$	CuO первым	103
5	в2. $\text{CuOMnO}_2/\text{TiO}_2$	MnO_2 первым	93
6	в3. $\text{CuOMnO}_2/\text{TiO}_2$	совместное нанесение	100

Для сравнения активности катализаторов (Рис. 3) использовались такие показатели как:

- ✓ скорость деструкции паров субстратов под действием разряда и после его выключения;
- ✓ концентрация озона и скорость его расхода после выключения разряда;
- ✓ селективности образования оксидов углерода.

Наиболее высокие показатели наблюдаются при использовании образца $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$. Образцы $\text{CuOMnO}_2/\text{TiO}_2$ имели сходные характеристики вне зависимости от порядка нанесения оксидов. Нанесение же только CuO оказалось неперспективным в силу отсутствия видимого роста активности по сравнению с исходным диоксидом титана.

Двухступенчатое плазмокаталитическое окисление паров ацетона

В связи с тем, что фотокаталитическое окисление на диоксиде титана позволяет добиться практически полной минерализации исходного реагента, возникает важный с практической точки зрения вопрос: насколько можно улучшить показатели системы очистки с дополнительным катализатором, направленным на более эффективное использование образующегося озона, если дополнительно смесь будет подвержена фотокаталитической обработке. Другими словами, как повлияет на процессы деструкции и окисления паров примесей

размещение за зоной разряда двух различных каталитических модулей.

Для получения ответа была проведена серия экспериментов по окислению паров ацетона в следующих постановках:

1. КР – воздействие только коронным разрядом;
2. ФКО – фотокаталитическое окисление на TiO_2 Hombifine N;
3. КР + ФКО – комбинация режимов 1 и 2. Фотокатализатор, освещаемый УФ лампой расположен за зоной генерирования плазмы;
4. КР + MnO_2 – пост-плазма катализ с использованием 14% $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$;
5. КР + MnO_2 + ФКО – расположенные последовательно блок коронного разряда, образец $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ и фотокаталитический модуль.

Результаты проведенных испытаний показали (см. Таблица 2), что использование двухступенчатого каталитического воздействия совместно с окислением плазмой разряда, приводит к еще более качественному удалению паров ацетона из реакционного объема, наряду с 95% степенью конверсии паров ацетона и концентрацией озона в воздухе на порядок меньшей, чем при использовании только плазмы разряда.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования комбинированного подхода при решении задач очистки воздуха от молекулярных примесей.

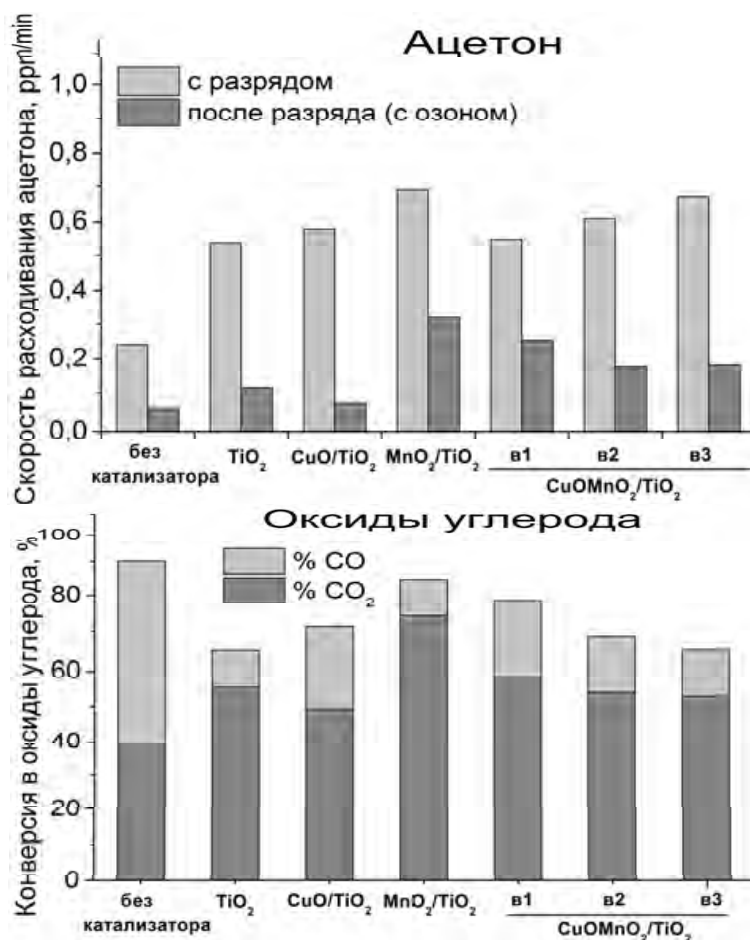


Рис.3. Скорости деструкции паров ацетона и конверсия в оксиды углерода с различными катализаторами в пост-плазма позиции.

Таблица 2. Окисление паров ацетона в различных постановках

	КР	ФКО	КР + ФКО	КР + MnO ₂	КР + MnO ₂ + ФКО
Скорость расходования ацетона ¹ , ppm/мин	0,27	0,10	0,46	0,66	0,67
Степень конверсии паров ацетона ² , %	35,1	16,1	58,7	84,8	94,7
Селективность CO ² , %	40,9	2,2	16,2	9,7	9,8
Селективность CO ₂ ² , %	44	95,5	74,5	72,9	88,9
Минерализация ² , %	15,2	15,4	43,7	61,8	84,2
Максимальная концентрация озона ² , ppm	75,5	0	44,2	15,9	5,6

¹ Среднее значение за 4 часа,

² Значение, достигнутое через 4 часа после включения разряда.

Литература

1. K. Urashima, J.S. Chang // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. **2000**. Vol. 7. N. 5. P. 602-614.

2. A.M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys // Journal of Hazardous Materials. **2011**. Vol. 195. P. 30-54.

3. M.N. Lyulyukin, A.S. Besov, A.V. Vorontsov // Plasma Chemistry and Plasma Processing. **2011**. Vol. 31. N. 1. P. 23-39.

4. А.С. Бесов, Д.А. Трубицын, А.В. Воронцов // Катализ в промышленности. **2010**. Т. 1. С. 35-42

5. J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove // Applied Catalysis B: Environmental. **2007**. Vol. 74. N. 1-2. P. 161-169.

OPTIMIZATION OF CORONA DISCHARGE PARAMETERS AND COMBINATION WITH CATALYTIC MODULES FOR AIR PURIFICATION TASKS**A.S. Besov^{1,2}, M.N. Lyulyukin¹, A.V. Vorontsov¹**¹G.K. Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, academician Lavrentiev av., 5,²Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Pirogov st., д. 2.

E-mail: besov@catalysis.ru

Abstract

The optimization of corona discharge parameters and combination of plasma generation unit with catalysts were performed in order to improve air purification processes. The results obtained show great prospect of combined plasmacatalytic techniques usage.

Keywords: low-temperature plasma, corona discharge, air purification, contaminants, oxidants, catalysis

БАСТЫ РАЗРЯДТАР ПАРАМЕТРЛЕРІНІҢ ОПТИМИЗАЦИЯСЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ АУАНЫ ТАЗАЛАУ МАҚСАТЫНДА КАТАЛИТИКАЛЫҚ МОДУЛМЕН ҚҰРАМДАСТЫРУ**А.С. Бесов^{1,2}, М.Н. Люлюкин¹, А.В. Воронцов¹**¹Г.К.Боресков атындағы Катализ институті РҒА, 630090, Новосібір, Академик Лаврентьев к., 5,²Новосібір мемлекеттік университеті, 630090, Новосібір, Пирогов қ., д. 2.

E-mail: besov@catalysis.ru

Аннотация

Ауаны тазарту процесін жақсарту үшін плазмалық блокта катализатор түзу комбинациясы және қысқа разряд параметрлерін оңтайландыру жүргізілді. Алынған нәтижелер комбинирленген плазмакаталирикалық әдісті қолдану келешегі өте жоғары екенін көрсетеді.

Түйінді сөздер: төмен температуралы плазма, корона оқы, ауа тазарту, ластаушы заттар, антиоксиданттар, катализ