

УДК:533.922

Д.В. Кудин, В.И. Голота, С.В. Родионов

Институт плазменной электроники и новых методов ускорения Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины  
61108, Харьков, ул. Академическая, 1  
e-mail: kudin@kipt.kharkov.ua

## ОКИСЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В БЕЗБАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Исследуются безбарьерные газовые разряды отрицательной полярности с сильно неоднородным распределением электрического поля в потоке воздуха с примесью паров углеводородов. В качестве модельных загрязнителей используются этанол, дихлорэтан, циклогексан. Показано, что тип углеводородной примеси значительно влияет на электродинамические параметры безбарьерного газового разряда. Показано, что степень окисления углеводородов зависит от мощности, вложенной в разряд.

**Ключевые слова:** безбарьерный разряд, пары углеводородов, этанол, дихлорэтан, циклогексан.

### Введение

В настоящее время во многих странах проводятся исследования, направленные на создание технологий, использующих низкотемпературную плазму для очистки воздуха от вредных примесей [1, 2]. Существующие технологии очистки воздуха связаны с использованием фильтров, которые, в свою очередь, вызывают значительное количество экологических проблем, связанных с их производством, использованием и утилизацией. В ряде случаев (космическая и авиатехника, подводный флот), использование фильтров является проблемной не только из-за вышеперечисленных проблем, но и их габаритов, а также сложностью эффективной очистки воздуха от летучих токсических углеводородных соединений. Альтернативой в данном случае является использование плазмохимических технологий очистки воздуха, которые позволили бы полностью окислить углеводородные соединения до нетоксичных оксидов. Перспективность этого направления исследований связана с возможностью понижения энергозатрат на преодоление порога активации химических реакций в условиях прямого возбуждения колебательных и вращательных уровней молекул.

Особенно это проявляется для цепных реакций, для которых незначительное снижение энергии активации приводит к экспоненциальному росту скорости протекания реакции. К цепным реакциям относятся процессы горения углеводородов, поэтому использование низкотемпературной плазмы для управления горением углеводородов является перспективной задачей. В данной работе рассматривается окисление примесей различных модельных углеводородов (этанол – спирты, циклогексан – циклические, дихлорэтан – галогеносодержащие) в потоке воздуха низкотемпературной плазмой, создаваемой безбарьерным газовым разрядом с сильно неоднородным распределением напряжённости электронного поля.

### Экспериментальная установка

Экспериментальный стенд для исследования механизмов окисления паров углеводородов в безбарьерном газовом разряде состоит из системы газоподготовки, плазмохимического реактора, высоковольтного источника питания, системы контроля параметров разряда и системы анализа состава газовых смесей. Принципиальная схема установки приведена на рис. 1.

Система подготовки газовых смесей состоит из мембранного компрессора типа SLL-30 фирмы SECON SANGYO Co (Япония), смесительной ёмкости и регулирующих вентилей. Газовый поток барботировался через сосуд с жидкими углеводородами для насыщения парами. В экспериментах использовались следующие углеводороды: этанол, дихлорэтан и циклогексан. Концентрация паров углеводородов изменялась в пределах 0,05...0,1% (об.) при расходе газа 0,5 л/мин. Плазмохимический реактор (ПХР) коаксиального типа с центральным электродом, состоящим из набора звёздообразных электродов (в одном реакторе 100 шт., межэлектродный зазор - 5 мм).

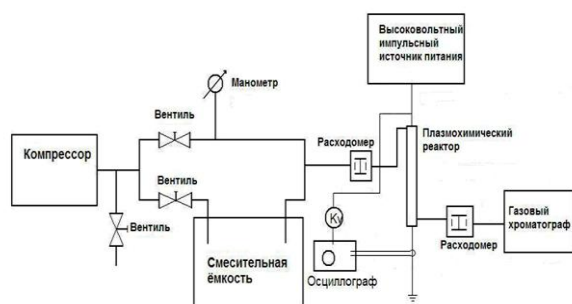


Рис. 1. Принципиальная схема установки.

Высоковольтный импульсный источник питания позволяет формировать высоковольтные импульсы субмикросекундной длительности (800...2200 нс.) с частотой следования импульсов 1...15 кГц и амплитудой до 15 кВ. Время нарастания переднего фронта импульсов 500...1500 нс.

Измерения электродинамических параметров разряда осуществлялось цифровым осциллографом Tektronix TDS-2024B с частотой дискретизации 200 МГц с помощью токового шунта СТ-1 фирмы Tektronix, с чувствительностью 5 мВ/мА и выходным сопротивлением 50 Ом, с полосой пропускания 25 кГц...1 ГГц, высоковольтного щупа P6015A с коэффициентом деления 1000:1 и полосой пропускания 10 Гц...75 МГц. Сигнал с осциллографа Tektronix TDS-2024B через цифровой параллельный выход RS232 обрабатывался программой WaveStar for Oscilloscopes на PC. Для вычитания тока зарядки емкости ПХР были измерены параметры эквивалентной емкости, состав-

ленной из набора высоковольтных конденсаторов.

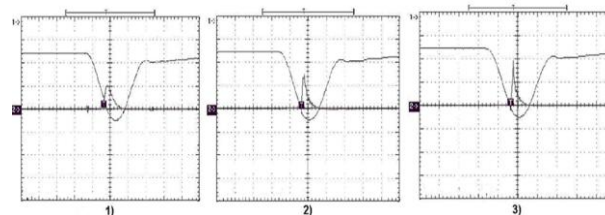


Рис. 2. Характерные осциллограммы (500 нс/дел) импульсов тока (нижняя, 200 мА/дел) и напряжения (верхняя, 2 кВ/дел): 1) воздух с примесью паров дихлорэтана; 2) этанол-воздушная газовая смесь; 3) циклогексан-воздушная газовая смесь,  $f=15$  кГц;  $Q=0,5$  л/мин (10 л/час);  $T=293$  К.

Мощность, вложенная в разряд, определялась по току источника и напряжению на первичной обмотке трансформатора.

После плазмохимического реактора из потока воздуха производился отбор пробы для хроматографического анализа, который осуществлялся с помощью газового хроматографа HP 5890 Series II, оснащенного капиллярной хроматографической колонкой Rtex-5 30m\*0,53mmID\*1,5µm $\mu$ df с химическим составом неподвижного слоя 5% дифенила и 95% диметилполисилоксана. Изменение концентрации исследуемых веществ определялось по площади хроматографического пика.

## Результаты

Для исследования электродинамических характеристик разряда в парах углеводородов были сняты осциллограммы импульсов напряжения и тока, протекающего через разрядный промежуток при расходе углеводородсодержащих смесей, через плазмохимический реактор 0,5 л/мин. Амплитуда импульсов напряжения изменялась в пределах 5...10 кВ, а значения амплитуды токового импульса 120...600 мА, концентрация паров углеводородов поддерживалась порядка 0.1% (об.). Характерные осциллограммы приведены на рис. 2.

Видно, из приведённых осциллограмм, что для примеси дихлорэтана в потоке воздуха амплитуда токового импульса значительно ниже, чем для

примеси этанола и циклогексана. Сравнение осциллограмм импульсов тока и напряжения для разряда в условиях потока лабораторного воздуха и потока воздуха с примесью углеводородов, показало значительное изменение амплитуды токового импульса для примеси дихлорэтана в воздухе (амплитуда уменьшается) [4], для примеси циклогексана и этанола (амплитуда увеличивается). При этом форма токового импульса не изменяется. На рис. 3 приведена зависимость амплитуды импульсов тока от напряжения приложенного к ПХР.

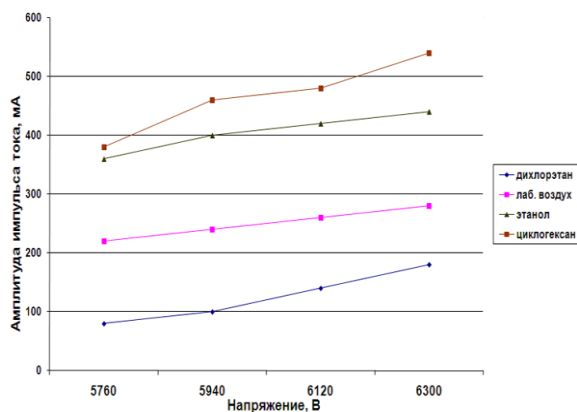


Рис. 3. Зависимость амплитуды токового импульса от напряжения, приложенного к ПХР.

Видно, что во всех исследуемых газовых смесях, с ростом напряжения на ПХР, растет амплитуда токового импульса и полный ток разряда. Таким образом, добавление незначительного количества углеводорода (порядка 0,1 % (об.)) приводит к значительному изменению амплитуды токовых импульсов по сравнению с токовыми импульсами в воздухе при одинаковом значении амплитуды высоковольтного импульса напряжения. Можно предположить, что такое поведение тока разряда обусловлено вкладом радикалов, образующихся при разложении паров углеводородов в разряде.

Предположительно отличие электродинамических характеристик разряда в дихлорэтан-воздушной газовой смеси от этанол- и циклогексан-воздушных обусловлено наличием хлора в структуре молекулы дихлорэтана, продуктов его ионизации и окисления. Хлор обладает высоким сродством к электронам, и, соответственно, может существенно повлиять на электрон-

ный ток, протекающий при микросекундном разряде.

Ранее было установлено комбинацией хроматографических и масс-спектрометрических методов [3], что окисление паров углеводородов (метанол, этанол) протекает с образованием промежуточных углеводородных соединений, с другой стороны подобное исследование для дихлорэтан-воздушной [4] газовой смеси не позволило обнаружить промежуточных продуктов. Хроматографическое исследование продуктов разложения циклогексана в циклогексан-воздушной газовой смеси не установило образования промежуточных углеводородных соединений при разложении паров циклогексана.

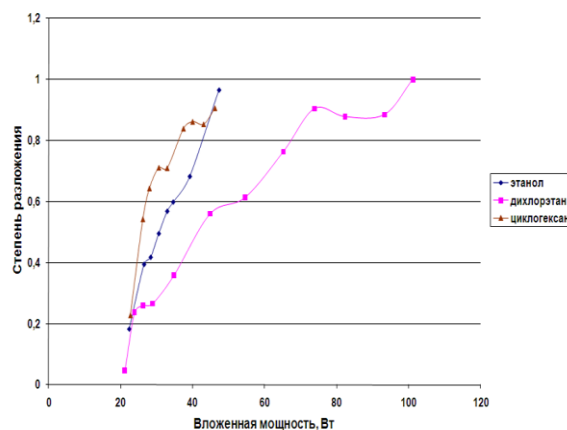


Рис. 4. Зависимость степени разложения углеводородов от мощности, вложенной в ПХР, для расхода углеводород-воздушной газовой смеси через ПХР 0,5 л/мин.

Учитывая, что площадь хроматографического пика пропорциональна количеству определяемого вещества, можно оценить степень разложения углеводорода, как отношение разности площадей хроматографических пиков углеводорода, без разряда и с разрядом, к площади пика углеводорода без разряда. На рис. 4 представлены результаты расчета степени разложения (конверсии) паров дихлорэтана, этанола и циклогексана в зависимости от вложенной в разряд мощности для расхода углеводород-воздушной газовой смеси через реактор 0.5 л/мин.

Показано, что для значений вложенной мощности порядка 40 Вт при расходе этанол- и циклогексан-воздушной смеси через ПХР 0,5 л/мин достигалось

90% разложение паров углеводородов в разряде. Также показано, что при одинаковой вложенной мощности пары этанола и циклогексана разлагаются эффективнее, чем пары дихлорэтана, в безбарьерном газовом разряде. Степень разложения дихлорэтана достигает 100% при вложенной мощности более 100 Вт.

### Выводы

Таким образом, показано, что в условиях безбарьерного газового разряда с сильно неоднородным распределением напряженности электрического поля степень конверсии модельных углеводородов (дихлорэтан, этанол, циклогексан) зависит от мощности, вло-

женной в разряд.

Установлено, что примеси различных типов углеводородных соединений оказывают различное влияние на электродинамические параметры разряда: так примесь галогеносодержащих углеводородов понижает амплитуду токового импульса относительно амплитуды токового импульса в лабораторном воздухе, а примеси циклогексана и этанола повышают.

Показано, что использование низкотемпературной плазмы газового разряда позволяет получить 100 % окисление токсичных примесей углеводородов в потоке воздуха до нетоксичных оксидов.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Machala Z., Morvova M., Marode E., Morva I. Removal of cyclohexanone in transition electric discharge at atmospheric pressure// *Jorn. Phys. D: Appl. Phys.* 2000, 33, P. 3198-3213.
  2. Yan Xuefeng, Hu Zhen. Experiment and Analysis on the Treatment of Gaseous Benzene Using Pulsed Corona Discharge Plasma// *Jorn. Plasma Source Sci. & Technol.* 2004, v.6, №2, P. 2241-2247.
  3. Голота В.И., Кудин Д.В., Родионов С.В. и др. Конверсия паров метанола и этанола в разряде с сильно неоднородным распределением электрического поля // *Журн. «Вопросы атомной науки и техники» серия «Плазменная электроника и новые методы ускорения» № 4, 2010, С. 199-203.*
  4. Golota V.I., Kudin D.V., Rodionov S.V. et al. Decomposition of dichloroethane vapor in barrierless discharge// *Журн. «Вопросы атомной науки и техники» серия «Физика Плазмы» № 6, 2010, С. 182-184.*
- Стаття надійшла до редакції 29.05.2011

D.V.Kudin, V.I.Golota, S.V. Rodionov

Institute of Plasma Electronics and New Methods of Acceleration in National Scientific Centre "Kharkov Institute of Physics and Technology" National Academy of Sciences of Ukraine  
61108, Kharkov, Academichna Str., 1  
e-mail: kudin@kipt.kharkov.ua

## OXIDATION OF HYDROCARBON IMPURITIES IN A BARRIERLESS DISCHARGE AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Barrierless gas discharge of negative polarity with a strongly nonuniform electric field distribution in the flow of air mixed with hydrocarbon vapors has been studied. As model pollutants using ethanol, dichloroethane, cyclohexane. It is shown that the type of hydrocarbon impurities significantly affect the electrodynamic parameters of barrierless discharge. It is shown that the oxidation of hydrocarbons depends on the power discharge.

**Key words:** barrierless gas discharge, ethanol, dichloroethane, cyclohexane, hydrocarbon vapors.

Д.В. Кудін, В.І. Голота, С.В. Родіонов

Інститут плазмової електроніки і нових методів

прискорення Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»

НАН України, 61108, м.Харків, вул. Академічна, 1

e-mail: [kudin@kipt.kharkov.ua](mailto:kudin@kipt.kharkov.ua)

## ОКИСЛЕННЯ ДОМІШОК ВУГЛЕВОДНІВ У БЕЗБАР'ЄРНОМУ РОЗРЯДІ ПРИ АТМОСФЕРНОМУ ТИСКУ

Досліджуються безбар'єрні газові розряди негативної полярності з сильно неоднорідним розподілом електричного поля в потоці повітря з домішкою парів вуглеводнів. Як модельні забруднювачі використовуються етанол, дихлоретан та циклогексан. Показано, що тип вуглеводневої домішки значно впливає на електродинамічні параметри безбар'єрного газового розряду. Встановлено, що ступінь окислення вуглеводнів залежить від потужності, вкладеної в розряд.

**Ключові слова:** безбар'єрний розряд, пари вуглеводнів, етанол, дихлоретан, циклогексан.