

УДК 628.512

Т.М. Литвиненко, Є.А. Манідіна, Р.В. Смотраєв, А.А. Будагова

ВПЛИВ ОБРОБЛЕННЯ СІРКОВМІСНОГО ГАЗУ СТРИМЕРНИМ РОЗРЯДОМ НА ОКИСНЕННЯ ДІОКСИДУ СІРКИ

Запорізька державна інженерна академія

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Досліджено вплив попереднього оброблення газу стримерним розрядом на окиснення діоксиду сірки. Розглянуті основні термодинамічні характеристики можливих реакцій при проходженні сірковмісного газу крізь стримерний розряд. Визначені домінуючі реакції, які відбуваються при використанні стримерного розряду. Експериментально досліджено вплив параметрів стримерного розряду на ступінь окиснення діоксиду сірки.

Вступ

На сьогоднішній день забруднення навколишнього середовища відхідними газами, які містять діоксид сірки, характерно для більшості держав світу. Зниження викидів діоксиду сірки має велике значення, тому що їх вплив відчувається на значних відстанях від джерела викиду. Основний вплив діоксиду сірки на навколишнє середовище полягає у випаданні кислих опадів, що виявляють згубний вплив на рослинний і тваринний світ. До основних антропогенних джерел надходження діоксиду сірки до атмосфери відносять хімічну, енергетичну й металургійну промисловість.

Для знешкодження діоксиду сірки використовують абсорбційні, каталітичні методи, а також окиснення до триоксиду сірки, який надалі перетворюється у сірчану кислоту.

Найбільш поширеними з зазначених вище методів очищення відхідних газів від діоксиду сірки є абсорбційні. Але за рахунок низької сорбційної ємності існуючих поглинальних розчинів не можливо отримати в промислових умовах ступінь очищення газів від діоксиду сірки більш ніж 80%.

Менш поширені адсорбційні методи. Дані методи є актуальними лише для газів, що містять більш ніж 0,15% діоксиду сірки та попередньо знепилені.

Каталітичні методи використовують для газів, що попередньо знепилені, та газів, що не містять каталізаторні отрути.

Згідно з даними, що наведені в роботі [1] використання попередньої електрооброблення газу призводить до значного зниження концентрації діоксиду сірки, що міститься в ньому. В цей час найбільш ефективним з методів електрооброблення газів є плазмокatalітичний [2], що ґрунтується

на двоступеневому розкладанні газоподібних токсичних речовин до елементарних сполук: спочатку у плазмохімічному (електрофізичному) реакторі і далі у каталітичному реакторі.

При плазмохімічному способі очищення забруднений газ проходить крізь газорозрядний реактор газоочисника, в якому відбувається руйнування (трансформація) шкідливих речовин під дією низькотемпературної плазми. Під час дії плазми попутно відбувається збудження молекул, атомів і радикалів, що якісно впливає на роботу подальшого каталітичного ступеня очищення, де відбувається глибоке окиснення продуктів, що утворилися під час проходження газу крізь плазмохімічний реактор. Це дозволяє при незначних витратах енергії досягти значного ступеня знешкодження токсичної речовини.

Створення низькотемпературної плазми ґрунтується на використанні коронного або стримерного розрядів. Використання коронного розряду для створення низькотемпературної плазми супроводжується малоефективним використанням об'єму розрядної камери, що призводить до необхідності створення газоочисного апарата складної конструкції для забезпечення проходження всього об'єму газу, що оброблюється поблизу електрода, що коронує.

На відміну від коронного стримерний розряд є об'ємним розрядом і формується під час подавання короткотривалих імпульсів високої напруги з наносекундною тривалістю на електрод, що коронує. Амплітудне значення напруги в імпульсі при цьому досягає сотні кіловольт, що багаторазово перевищує пробивну напругу. При цьому молекулам передається значно більше енергії ніж при коронному розряді [3]. Це обумовлює існу-

вання значної кількості хімічно активних речовин і, таким чином, більш ефективного знешкодження токсичних компонентів.

Метою даної роботи є дослідження ефективності плазмохімічного методу з використанням стримерного розряду для очищення відхідних газів від діоксиду сірки.

Методика дослідження

Приготування діоксиду сірки виконувалось згідно з методикою викладеної в роботі [4] шляхом розкладання сульфіту натрію концентрованою сірчаною кислотою. Концентрація діоксиду сірки коливалась від 0,4 до 4,0 г/м³. Вміст діоксиду сірки в газі до й після іонізаційної камери визначався фотоколориметричним методом, заснованим на окисненні діоксиду сірки перекисом водню до сірчаної кислоти та взаємодії останньої із хлоридом барію з утворенням суспензії. Методика визначення озону ґрунтується на його реагуванні з йодидом калію і колориметричним визначенням йоду, що утворюється, за рожевим забарвленням продукту взаємодії йоду з диметил-п-фенілендіаміном. Температура сірковмісного газу 22°C. Час перебування газу в області дії розряду – 3,5 с.

Формування стримерного розряду здійснювалось з використанням генератора наносекундних імпульсів, який створено на базі індуктивного накопичувача і напівпровідникового переривника струму (SOS-діода) [5]. З виявленням SOS-ефекту у напівпровідникових діодах (обриву наносекундних дуже щільних струмів) з'явилася можливість розробляти генератори наносекундних імпульсів з покращеними технічними характеристиками (в порівнянні з генераторами з використанням магнітних ключів) і тривалішим терміном служби (в порівнянні з генераторами на плазмових приладах) [3]. Система – індуктивний накопичувач і напівпровідниковий переривник струму, як відмічено в [5], дозволяє технічно просто набувати значень напруги сотні кіловольт, а також відносно просто забезпечити необхідний рівень ізоляції при формуванні високовольтних коротких імпульсів. Окрім цього, в індуктивному накопичувачі забезпечується вища щільність енергії, що запасається, ніж в разі ємнісного накопичувача. Вихідні параметри створеного генератора наступні: тривалість імпульсу 250 нс; напруга імпульсу 45–50 кВ.

Результати дослідження та їх обговорення

Під час оброблення сірковмісного газу плазмокаталітичним методом з використанням стримерного розряду відбуваються такі основні (можливі) хімічні реакції:



Можливість протікання вищенаведених реакцій оцінювали за константами рівноваги реакцій, які винайшли за допомогою комп'ютерної програми HSC Chemistry 5. Результати розрахунку констант рівноваги реакцій в інтервалі температур 0–100°C наведені на рис. 1, 2.

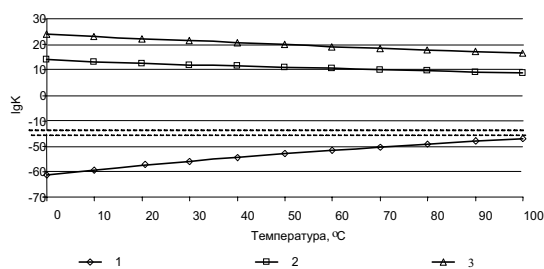


Рис. 1. Залежність логарифму константи рівноваги реакцій (1–3) від температури

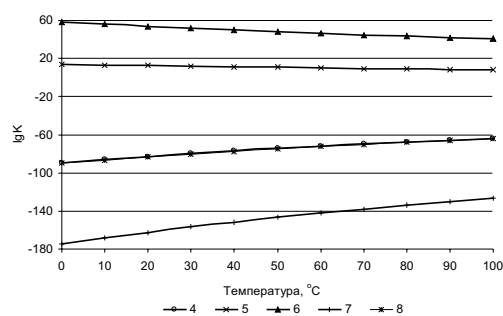


Рис. 2. Залежність логарифму константи рівноваги реакцій (4–8) від температури

Константа рівноваги реакції утворення триоксиду сірки при окисненні діоксиду сірки озоном майже на 10 порядків більше ніж при окисненні діоксиду сірки киснем. Отже ступінь окиснення діоксиду сірки озоном буде більш повним, ніж при окисненні киснем. З рис. 1 також видно, що реакція утворення озону дуже маловірогідна у досліджуваному діапазоні температур, отже необхідно використовувати процеси, що активують цю реакцію, наприклад, електричні розряди, каталіз тощо.

Константа рівноваги реакції розкладання азоту (7) має найменші значення, тому необхідно прикласти більше енергії для отримання радикалів азоту (рис. 2). Отже, при застосуванні попереднього оброблення газу стримерним розрядом із визначеними властивостями, майже не витратиметься енергія на розкладання азоту.

В лабораторних умовах було досліджено ефек-

тивність перетворення діоксиду сірки від напруги, що використовується джерелом стримерного розряду (рис. 3). Відомо, що величина напруги, що використовує джерело, пропорційно залежить від геометричних параметрів іонізаційної камери. Тому всі залежності відображені з урахуванням напруженості.

При підвищенні напруженості з 0 до 23 кВ/см спостерігається зростання ступеня знешкодження діоксиду сірки, який досягає 96%. З рис. 3 видно, що різкий стрибок підвищення ступеня знешкодження діоксиду сірки спостерігається в діапазоні напруженості 19–23 кВ/см. Відповідно отриманих даних для більших концентрацій є потреба в більш тривалому обробленні стримерним розрядом.

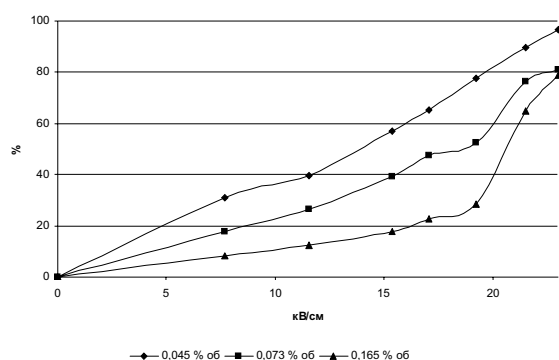


Рис. 3. Залежність ступеня перетворення діоксиду сірки від напруженості

Залежність концентрації озону, що утворився у повітрі, від напруги розряду наведено на рис. 4. Утворення озону до напруженості, майже, 15 кВ/см практично не відбувається. При подальшому підвищенні напруги концентрація озону у повітрі значно підвищується, причому стрімке підвищення концентрації спостерігається при напруженості більше за 20 кВ/см, отже оброблення газу необхідно проводити при напрузі більшій за 20 кВ/см.

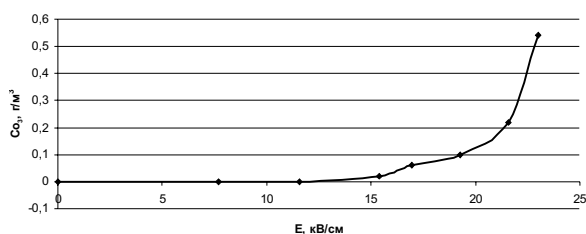


Рис. 4. Залежність концентрації озону в повітрі від напруженості

На рис. 5 наведено залежність кількості перетвореного діоксиду сірки від напруженості розряду для різного початкового вмісту діоксиду сірку у газі.

Аналіз залежностей (рис. 4), (рис. 5) показав, що окиснюється значно більше діоксиду сірки,

ніж утворюється озону. Тобто оброблення стримерним розрядом призводить до активації не тільки реакції утворення озону, а й реакції окиснення діоксиду сірки киснем.

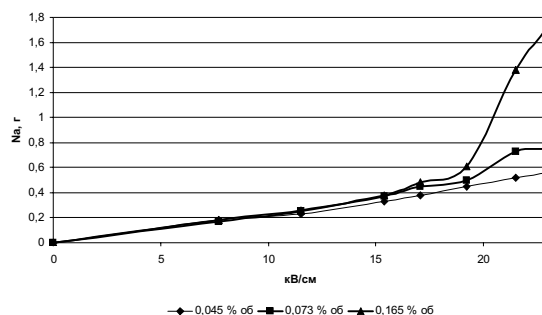


Рис. 5. Залежність кількості перетвореного діоксиду сірки від напруженості

В діапазоні напруженості 17–21,5 кВ/см спостерігається різке зростання величини швидкості зміни ступеня перетворення діоксиду сірки (рис. 6). При напруженості більш ніж 21,5 кВ/см спостерігається різке зменшення швидкості зміни ступеня перетворення діоксиду сірки. Тобто подальше збільшення напруженості призведе до невиправдано великих енерговитрат.

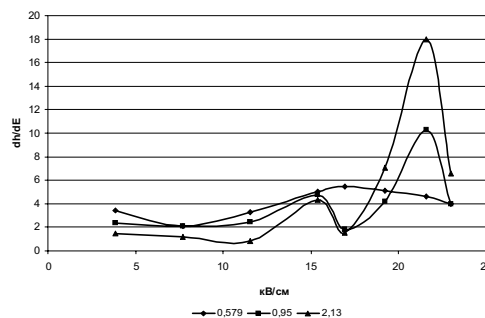


Рис. 6. Залежність величини швидкості зміни ступеня знешкодження діоксиду сірки від напруженості

Висновки

В результаті наведених теоретичних і експериментальних досліджень було встановлено, що попередня оброблення газу стримерним розрядом призведе до активації реакції утворення озону та реакції окиснення діоксиду сірки киснем. При підвищенні напруженості до 23 кВ/см спостерігається зростання швидкості зміни ступеня окиснення діоксиду сірки, який досягає 96%. Для більш концентрованих газів необхідний більший час перебування під дією стримерного розряду. В діапазоні напруженості 17–21,5 кВ/см спостерігається різке зростання величини швидкості зміни ступеня перетворення діоксиду сірки. Тобто для подальшого зростання ступеня очищення недоцільно збільшувати напруженість електричного поля більш ніж 21,5 кВ/см. Для збільшення ефективності очищення газу від діоксиду сірки необхідно в подальшій роботі дослідити вплив температури, часу

оброблення та збільшення частоти імпульсу стримерного розряду на кінцеву концентрацію діоксиду сірки в газі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. на корисну модель №53140 України МКИ В01D 53/32. Спосіб очищення газів від оксидів сірки // Г.Б. Кожемякін, Р.В. Смотраєв, В.Р. Румянцев, Є.А. Манідіна. — Опубл. 27.09.2010. Бюл. № 18 — 5 с.

2. Швидкий М.І. Наукові основи, способи і системи комплексного очищення пилогазових викидів промислових підприємств: Автореф. дис...д-ра тех. наук: 05.26.04 / Криворізький пед. унів-тет. — Кривий Ріг, 1997. — 38 с.

3. Павленко Ю.П., Румянцев В.Р. Оценка различного вида электрических разрядов для разложения вредных газообразных компонентов промышленных выбросов // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1995. — № 7. — С.60-63.

4. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. — М.: Госхимиздат, 1963. — 368 с.

5. SOS-эффект: наносекундный обрыв сверхплотных токов в полупроводниках / С.А. Дарзек, Ю.А. Котов, Г.А. Месяц, С.Н. Рукин // Доклады академии наук (Россия), 1994. — Т.334. — № 3. — С.304-306.

6. Любутин С.К., Рукин С.Н., Тимошенко С.П. Исследование полупроводникового размыкателя тока в мощных импульсных генераторах с промежуточным индуктивным накопителем // IX Симпозиум по сильноточной электронике: Тез. докл. — 1992. — С.218-219.

7. Рукин С.Н. Генераторы мощных наносекундных импульсов с полупроводниковыми прерывателями тока // Приборы и техника эксперимента. — 1999. — № 4. — С.5-36.

8. Кремнев В.В., Месяц Г.А. Методы умножения и трансформации импульсов в сильноточной электронике. — Новосибирск: Наука, 1987. — 226 с.

9. Бабыкин М.В., Бартов А.В. Методы получения предельных электрических мощностей в коротких импульсах. — М.: Наука, 1972. — 28 с.

Надійшла до редакції 17.01.2012