

04;03;15

## Процессы разложения сероуглерода в воздухе под действием импульсного коронного разряда

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

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

Поступило в Редакцию 23 марта 2016 г.

Проведены эксперименты по разложению сероуглерода  $CS_2$  в воздухе под действием импульсного коронного разряда наносекундной длительности. Энергетическая эффективность разложения составила  $290\text{--}340\text{ g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ , что существенно выше, чем при использовании коронного разряда при постоянном напряжении. Основные продукты разложения — диоксид серы  $SO_2$ , карбонилсульфид  $COS$ , серная кислота и углекислый газ. Рассмотрены процессы в плазме импульсного коронного разряда, приводящие к разложению сероуглерода. Проведено сравнение различных методов очистки воздуха от сероуглерода.

Сероуглерод  $CS_2$  — это токсичное вещество, содержащееся в газообразных выбросах ряда химических производств, прежде всего производства целлофана и вискозы. Для очистки выбросов от  $CS_2$  применяют традиционные технологии, такие как горячее или каталитическое сжигание, абсорбция, адсорбция, биотехнологии [1–4], однако они обладают значительными недостатками. Альтернативой этому является использование низкотемпературной плазмы, которая эффективно применяется для удаления токсичных примесей из воздуха [5]. В работе [6] было показано, что использование импульсных электронных пучков и разрядов, инициируемых пучками, позволяет осуществлять конверсию  $CS_2$  с низкими энергозатратами. В [7] сообщается об эффективном удалении  $CS_2$  при комбинированном фотолизе с использованием излучения  $KrBr^*$ -лазера. В целом сообщения об использовании плазмы для разложения  $CS_2$  крайне редки.

В 2013 году сообщалось об использовании коронного разряда при постоянном напряжении 25 kV для конверсии  $CS_2$  в воздухе [8]. Эффективность разложения  $CS_2$  составила  $17\text{ g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ , что в 4 раза

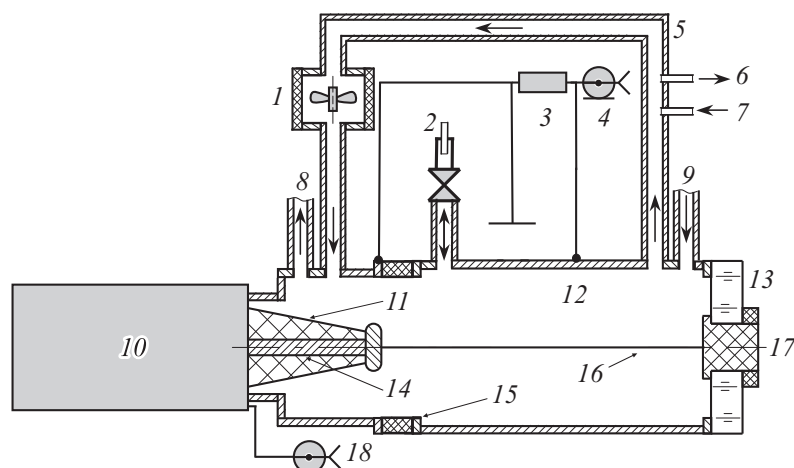
выше, чем при использовании для этой цели барьерного разряда [9], но на два порядка ниже, чем при использовании импульсного электронного пучка [6]. Поэтому необходимы поиски новых методов разложения  $CS_2$  с использованием низкотемпературной плазмы, которые, с одной стороны, будут дешевы и просты, а с другой — достаточно эффективны с энергетической точки зрения.

Нами предложено использовать для конверсии сероуглерода в воздухе импульсный коронный разряд, поскольку он позволяет получать достаточно высокие концентрации активных частиц, участвующих в процессах конверсии. В неравновесной низкотемпературной плазме, создаваемой таким разрядом, возможно существенное превышение электронной температуры над температурой газа, что также способствует интенсификации процессов превращения компонентов газовой смеси в новые вещества.

Задача данной работы — исследовать процессы разложения сероуглерода в воздухе при воздействии импульсного коронного разряда, определить основные продукты разложения, сравнить эффективности предложенного метода и других методов очистки воздуха от сероуглерода.

С этой целью была создана экспериментальная установка, по основным элементам аналогичная представленной в [10]. Основой установки служит модернизированный генератор высоковольтных наносекундных импульсов СМ-4Н с индуктивным накопителем и полупроводниковым прерывателем тока. Принцип работы и особенности генераторов подобного типа описаны в [11]. Параметры генератора следующие: напряжение на выходе до 250 кВ, амплитуда тока до 2 кА, длительность импульса на полувысоте 15–50 нс, частота следования импульсов до 10 Нз в длительном режиме.

Устройство установки показано на рис. 1. Реакционная камера представляет собой цилиндр 12 диаметром 203 мм, служащий анодом разряда, с закрепленной на оси камеры стальной проволокой 16 диаметром 0,24 мм, которая служит катодом разряда. Анод соединяется с корпусом установки через шунт 3. Импульсы высокого напряжения поступают на катод 16. Импульсы выходного напряжения  $U_{out}$  и выходного тока  $I_{out}$  измеряются с помощью цифрового запоминающего осциллографа Tektronix TDS5054 с полосой пропускания 500 МГц через разъемы 18 с делителя напряжения и 4 с шунта соответственно.



**Рис. 1.** Устройство установки для разложения сероуглерода под действием импульсного коронного разряда: 1 — вентилятор; 2 — устройство ввода сероуглерода и отбора проб для анализа; 3 — измерительный шунт; 4 — разъем для измерения суммарного тока нагрузки  $I_{out}$ ; 5 — тракт прокачки газовой смеси по замкнутому контуру; 6, 7 — устройство для отбора пробы на дозирующую петлю хроматографа; 8 — соединение с вакуумной системой; 9 — соединение с системой напуска газовой смеси; 10 — импульсный высоковольтный генератор СМ-4Н; 11 — проходной изолятор; 12 — реакционная камера; 13 — окно из оргстекла; 14 — высоковольтный токоввод; 15 — диэлектрическая вставка; 16 — высоковольтный проводник; 17 — устройство для крепления высоковольтного проводника; 18 — разъем для измерения выходного напряжения  $U_{out}$  генератора СМ-4Н.

Установка оборудована системой прокачки газовой смеси, которая обеспечивает эффективное движение и перемешивание смеси в замкнутом контуре.

Абсолютные концентрации  $CS_2$ , диоксида серы  $SO_2$ , карбонилсульфида  $COS$  и углекислого газа  $CO_2$  измеряются с помощью газового хроматографа „Цвет-500М“ с детектором по теплопроводности и колонкой длиной 3 м, заполненной сорбентом марки „Силохром-120“. Проба объемом  $2\text{ см}^3$  отбирается либо через постоянно прокачиваемую через трубки 6 и 7 со скоростью  $100\text{ см}^3/\text{min}$  петлю крана дозатора, либо

через устройство 2 с помощью шприца. Типичная ошибка измерения концентраций не превышает 10% в диапазоне 10–100 ppm и 3% при концентрации примеси более 100 ppm. Абсолютная концентрация озона  $O_3$  измеряется при помощи анализатора „Циклон 5.11“.

Для определения удельных энергозатрат на конверсию  $\varepsilon$  производится деление суммарного энерговклада в газовую смесь на общее количество удаленных молекул  $CS_2$ . Энерговклад определяется путем интегрирования произведения выходного напряжения генератора  $U_{out}$  и тока разряда  $I_d$  по времени. Для определения импульса тока  $I_d$  необходимо из выходного тока  $I_{out}$ , измеренного на шунте, вычесть реактивную составляющую  $I_{LC}$ , обусловленную затухающими колебаниями в LC-контуре, состоящем из конструктивной индуктивности и емкости реакционной камеры [12]. Определенный таким образом энерговклад в воздух за один импульс коронного разряда составил 1.6 J. Добавление  $CS_2$  приводило к снижению тока разряда и энерговклада в газовую смесь за счет процессов прилипания электронов к молекулам сероуглерода. Погрешность определения удельных энергозатрат на конверсию, а также энергетической эффективности конверсии не превышает 20%. Обработывались воздушные смеси атмосферного давления, содержащие 50–10 000 ppm  $CS_2$ .

Эксперименты показали, что основными продуктами конверсии  $CS_2$  являются  $SO_2$ , COS и небольшое количество ( $< 200$  ppm)  $CO_2$ . При продолжении обработки смеси после разложения  $CS_2$  происходит разложение наработанного  $SO_2$  и COS с образованием серной кислоты и углекислого газа. Возможно, под действием импульсного коронного разряда образуется некоторое количество угарного газа CO ( $\leq 1000$  ppm), хотя хроматограф не позволяет детектировать CO. Кроме того, в процессе обработки смеси образуется значительное количество озона  $O_3$  (1000–4000 ppm). Озон участвует в химических процессах окисления  $CS_2$ , но эти процессы очень медленные и их можно не учитывать в интервалах времени проведения экспериментов. Оксиды азота, обычно присутствующие в продуктах конверсии  $CS_2$  другими методами, нами не обнаружены.

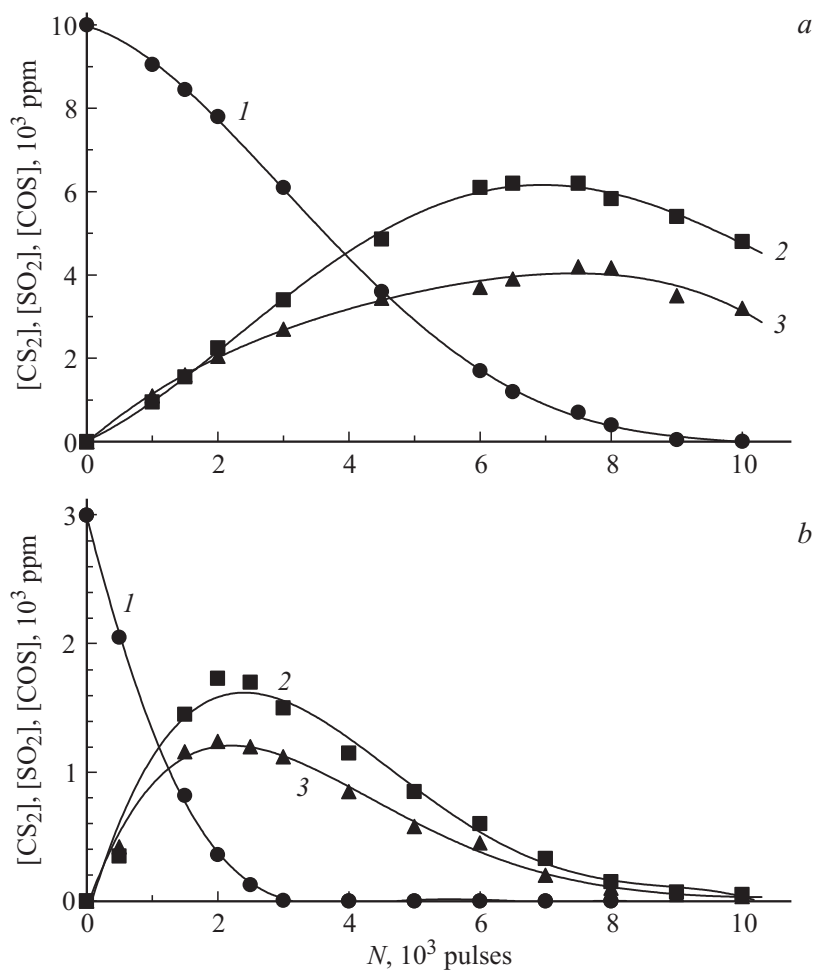
Были получены зависимости концентраций сероуглерода и основных продуктов его конверсии от количества импульсов коронного разряда при частоте следования импульсов 10 Hz для двух значений начальной концентрации  $CS_2$  (рис. 2). Видно, что концентрация  $CS_2$  монотонно снижается с ростом количества импульсов. В начале наблюдается рост

концентраций  $\text{SO}_2$  и  $\text{COS}$ , затем — замедление их роста, насыщение и снижение концентраций  $\text{SO}_2$  и  $\text{COS}$ . Это значит, что сначала интенсивно нарабатываются продукты конверсии  $\text{CS}_2$ , затем скорости наработки продуктов и их разложения под действием разряда сравниваются, а когда концентрация  $\text{CS}_2$  приближается к нулю, происходит разложение ранее наработанного количества  $\text{SO}_2$  и  $\text{COS}$ . Было определено, что при начальной концентрации  $\text{CS}_2$  10 000 ppm после обработки смеси 10 000 импульсами концентрация  $\text{CS}_2$  снижалась на 99.95% при удельных энергозатратах  $\varepsilon$  на конверсию  $\text{CS}_2$  8.4 eV/molecule и энергетической эффективности разложения  $\text{CS}_2$   $340 \text{ g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ .

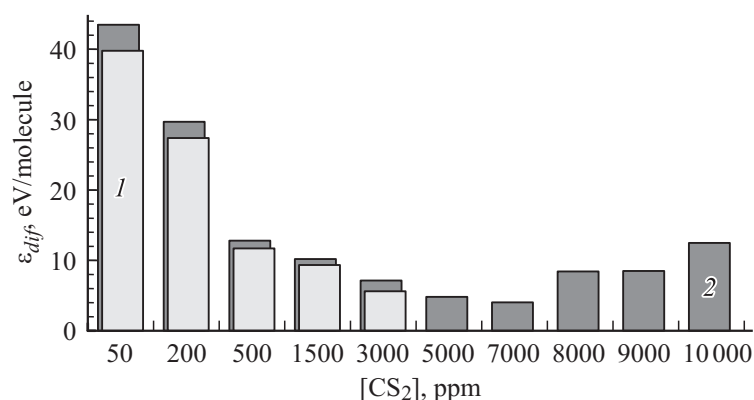
При начальной концентрации  $\text{CS}_2$  3000 ppm после обработки смеси 10 000 импульсами концентрация сероуглерода снижалась на 99.83% при удельных энергозатратах  $\varepsilon$  на конверсию  $\text{CS}_2$  9.7 eV/molecule и энергетической эффективности разложения  $\text{CS}_2$   $290 \text{ g} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ . Кроме того, после 10 000 импульсов концентрации  $\text{SO}_2$  и  $\text{COS}$  снижались до 50 и 35 ppm соответственно, т.е. на 97%. При этом удельные энергозатраты  $\varepsilon$  на конверсию  $\text{SO}_2$  и  $\text{COS}$  составили 36 и 50 eV/molecule соответственно.

Полученные значения энергетической эффективности конверсии  $\text{CS}_2$  в 10–20 раз выше, чем при использовании коронного разряда при постоянном напряжении [8], но в несколько раз ниже, чем при использовании импульсного электронного пучка [6].

На основе данных, представленных на рис. 2, и с учетом значений энерговыкладов в газ была построена диаграмма зависимости дифференциальных удельных энергозатрат  $\varepsilon_{dif}$  на конверсию  $\text{CS}_2$  от концентрации сероуглерода для двух серий облучения с разными начальными концентрациями  $\text{CS}_2$  (рис. 3). Дифференциальные удельные энергозатраты определяются для малого диапазона изменения концентраций, где это изменение можно считать линейным. В отличие от интегральных удельных энергозатрат  $\varepsilon$ , которые используются чаще и определяют среднюю эффективность конверсии между начальным и конечным состоянием, дифференциальные энергозатраты отражают тонкие изменения в механизмах конверсии, происходящие даже во время одной серии облучения, и поэтому они более информативны. Видно, что наибольшая энергетическая эффективность (наименьшие значения  $\varepsilon_{dif} \sim 4.0\text{--}4.8 \text{ eV/molecule}$ ) наблюдаются в диапазоне концентраций сероуглерода 5000–7000 ppm. Как при больших, так и при меньших концентрациях наблюдается рост энергозатрат. Две серии „пересекаются“ в диапазоне concentra-



**Рис. 2.** Зависимости концентрации сероуглерода  $[\text{CS}_2]$  1 и основных продуктов его конверсии (диоксида серы  $[\text{SO}_2]$  2 и сернистого карбонила  $[\text{COS}]$  3) от количества импульсов  $N$  коронного разряда. Начальный состав смеси: 10 000 ppm (a) и 3000 ppm (b)  $\text{CS}_2$  в воздухе атмосферного давления.



**Рис. 3.** Диаграмма зависимости дифференциальных удельных энергозатрат  $\epsilon_{dif}$  на разложение  $\text{CS}_2$  от концентрации сероуглерода  $[\text{CS}_2]$  в воздухе атмосферного давления при начальных концентрациях сероуглерода  $[\text{CS}_2]_0$ : 1 — 3000 ppm, 2 — 10000 ppm.

ций 50–3000 ppm, и в этом случае энергетическая эффективность оказывается чуть выше (а значения  $\epsilon_{dif}$  чуть ниже) для серии с начальной концентрацией  $\text{CS}_2$  3000 ppm. Возможное объяснение состоит в том, что наличие большого количества молекул  $\text{SO}_2$  и  $\text{COS}$  ухудшает эффективность процесса, так как они „перехватывают“ на себя активные частицы, необходимые для конверсии  $\text{CS}_2$ .

Результаты экспериментов позволяют предположить, что механизм плазмохимической конверсии  $\text{CS}_2$  под действием импульсного коронного разряда тот же, что и в случае использования импульсного сильноточного пучка электронов [6]. В этом механизме участвуют атомы кислорода, а основными продуктами конверсии  $\text{CS}_2$  являются  $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{CO}_2$ . В плазме, создаваемой сильноточным наносекундным пучком, достигаются более высокие концентрации активных частиц, чем в плазме, создаваемой импульсным коронным разрядом. В результате в пучковой плазме возможно осуществление цепного механизма конверсии  $\text{CS}_2$  с удельными энергозатратами  $\epsilon$  менее 1 eV/molecule, а в разрядной плазме, при тех же реакциях и продуктах, цепной механизм не осуществляется, что приводит к увеличению энергозатрат на конверсию.

Эффективность разложения сероуглерода импульсным коронным разрядом несколько ниже, чем при использовании импульсных электронных пучков, но существенно выше, чем при использовании коронного разряда при постоянном напряжении. Но данный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с электронно-пучковым методом (простота конструкции, низкая стоимость, высокая надежность и безопасность).

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют рассматривать импульсный коронный разряд как новый эффективный метод разложения сероуглерода в воздухе, причем его особенности дают возможность в определенных случаях предпочесть такой разряд электронному пучку при разработке электрофизических систем очистки воздуха.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-0006 при поддержке РФФИ (проект № 12-08-00130а).

## Список литературы

- [1] *Azatyany V.V.* // Kinet. Catal. 2003. V. 44. P. 459–462.
- [2] *Mukherjee S., Das S.K., Biswas M.N.* // Chem. Eng. Proc. 2007. V. 46. P. 181–186.
- [3] *Xie Z.Y., Li J.P., Zhao N.* et al. // New Carbon Mater. 2009. V. 24. P. 260–264.
- [4] *Rojo N., Gallastegi G., Barona A.* et al. // Environ. Rev. 2010. V. 18. P. 321–332.
- [5] *Mizuno A.* // Plasma Phys. Controlled Fusion. 2007. V. 49. P. A1–A15.
- [6] *Новоселов Ю.Н., Суслов А.И., Кузнецов Д.Л.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 6. С. 123–129.
- [7] *Fang H.J., Hou H.Q., Xia L.Y.* et al. // Chemosphere. 2007. V. 69. P. 1734–1739.
- [8] *Yan X., Sun Y., Zhu T., Fan X.* // J. Hazard. Mater. 2013. V. 261. P. 669–674.
- [9] *Zhu C., Lu J., Wang X.* et al. // Plasma Chem. Plasma Process. 2013. V. 33. P. 569–579.
- [10] *Кузнецов Д.Л., Филатов И.Е., Уварин В.В.* и др. // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 3/2. С. 154–157.
- [11] *Рукин С.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 1999. № 4. С. 5–36.
- [12] *Кузнецов Д.Л., Филатов И.Е., Уварин В.В.* и др. // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 3/2. С. 150–153.