

Сажеобразование в процессе разложения хлорсодержащих углеводородов плазмотроном переменного тока

© Н.В. Образцов, Д.И. Субботин, А.В. Суров, В.Е. Попов, Е.О. Сербя

Институт электрофизики и энергетики РАН,
191186 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: nikita.obrazcov@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 июля 2017 г.

В окончательной редакции 11 ноября 2017 г.

Принято к публикации 18 июня 2020 г.

Исследован процесс разложения хлорорганических соединений трехфазным плазмотроном переменного тока с вихревой стабилизацией дуги. Плазмотрон имел две зоны ввода плазмообразующих сред: приэлектродную и зону горения дуги. В приэлектродную зону подавался защитный газ, а зону горения дуги — водяной пар, метан и пары хлорорганических соединений. Образующиеся продукты проанализированы методом масс-спектрометрии, XRD, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии. В опыте с хлорбензолом и тетрахлорметаном в газообразной и жидкой фракциях удалось обнаружить только одно хлорсодержащее соединение — HCl. Однако в опыте с хлорбензолом выход сажи составил 0.98% масс от сырья, а содержание хлора в саже — 1.61%. Данные ИК-спектров подтверждают наличие связи Cl—O и Cl—C.

Ключевые слова: плазмотрон, хлорорганические соединения, сажа, хлороводород, электрическая дуга.

DOI: 10.21883/JTF.2020.12.50136.2459

Введение

Хлорсодержащие отходы представляют собой одну из основных экологических проблем, поскольку при захоронении они могут просачиваться в сточные воды, а их сжигание приводит к образованию диоксинов, новых соединений, которые еще более опасны. Основными возможными методами переработки отходов являются прямое сжигание [1,2], каталитическое восстановление [3] и плазменные методы [4,5]. В настоящее время плазмохимические методы могут быть использованы для широкого спектра процессов плазменно-химического разложения: переработки токсичных отходов [4], газификации бытовых твердых отходов [6], плазменного риформинга углеводородов [7]. Разложение органического материала основано на полном перемешивании и высокой скорости реакции между компонентами сырья. Для надежного разложения сложных органических соединений необходимо обеспечить температуру на выходе из реакционной зоны не менее 1250°C и время пребывания компонентов в высокотемпературной зоне до 2 с. В случае эффективного охлаждения продуктов реакции многоатомные соединения, разрушенные в плазме, обратно не синтезируются. Использование пара в качестве плазмообразующего газа вместо воздуха имеет ряд преимуществ. Во-первых, исключается участие азота в реакции и соответственно отсутствует риск образования токсичных соединений азота. Во-вторых, объем отработанных газов в 2–3 раза меньше, чем в воздушной плазме, что снижает стоимость очистки газа [8,9]. Если исходное соединение не содержит достаточно водорода для связывания хлора, необходимо также ввести насыщенные

углеводороды (метан), образующие водород с паром в высокотемпературной зоне. Современные конструкции плазмотронов могут работать на плазмообразующих смесях, содержащих метан и пар [10,11]. Это дает дополнительное преимущество для плазменных методов по сравнению с другими типами обработки хлорорганических соединений. Однако в процессе разложения хлорорганических соединений в плазме сажа может образоваться из-за недостатка водяного пара [12,13]. Эта сажа может включать сложные хлорорганические соединения с высокой термической и биологической стабильностью.

1. Термодинамический расчет

В программе ChemicalWorkBench 3.5 была проведена термодинамическая оценка, и в диапазоне температур от 1000 до 4000 К был получен состав компонентов плазмы. В программе для оценки использовался термодинамический равновесный реактор типа РТ (постоянное давление и температура). Расчет проводился для двух потоков, смешивающихся в идеализированном адиабатическом реакторе:

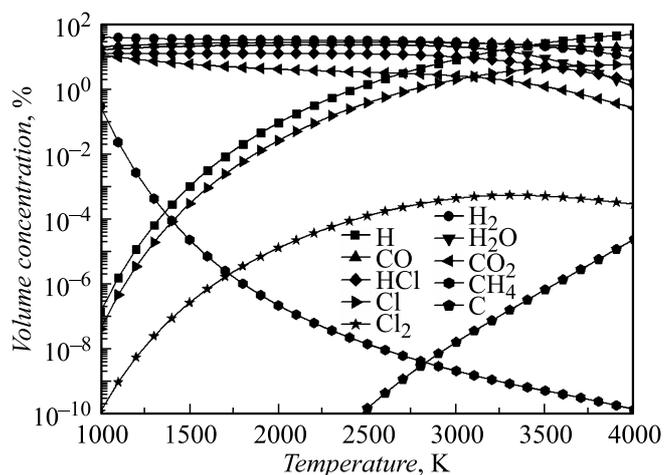
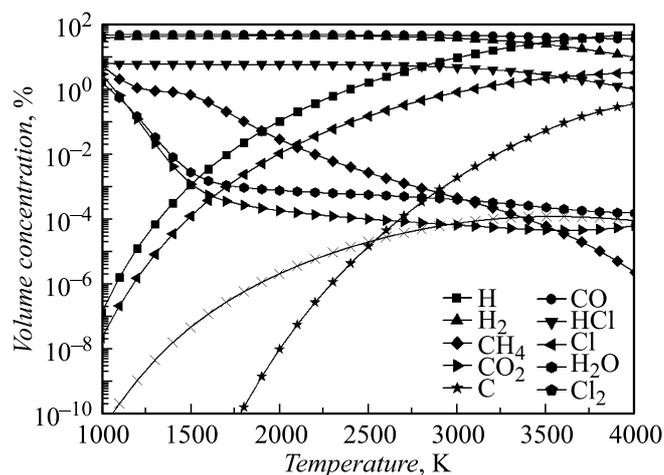
1. Поток хлорорганического соединения (CCl_4 или $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$).

2. Поток плазмообразующей смеси (H_2O , CO_2 , CH_4).

В качестве данных для расчета массовые расходы плазмообразующих сред были взяты из экспериментов, которые соответствуют устойчивой работе плазмотрона [14]. Расчетные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры расчета

Разложение CCl_4 (рис. 1)			Параметры реактора $P = 1 \text{ atm.}$, $T = (1000-4000) \text{ K}$	
Поток	Концентрация, % wt.	Вещество	Расход, kg/h	$T, \text{ K}$
1	100	CCl_4	8.784	373
2	41.37	H_2O	25.236	
	41.37	CO_2		
	17.26	CH_4		
Разложение $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (рис. 2)				
1	100	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	14.4	373
2	47.54	H_2O	21.96	
	47.54	CO_2		
	4.92	CH_4		

Рис. 1. Зависимость объемной концентрации веществ в плазме от температуры при разложении CCl_4 .Рис. 2. Зависимость объемной концентрации веществ в плазме от температуры при разложении $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.

Как видно из рис. 1 и 2, с увеличением температуры содержание метана и водяного пара снижается, что свидетельствует о повышении эффективности переработки. Исходные хлорорганические соединения не показаны, так как в присутствии водяного пара они термодинамически неустойчивы в указанном диапазоне температур. При этом основным хлорсодержащим продуктом реакции является хлороводород. Он образуется в результате реакции атомов хлора с водородом, полученной при риформинге метана водяным паром.

Кроме того, видно, что при той же температуре степень превращения метана для реакции с хлорбензолом меньше, чем для тетрахлорметана. Из этого можно сделать вывод, что хлорбензол более устойчив по сравнению с тетрахлорметаном, и его разложение

потребуется больше энергии и большего расхода водяного пара.

2. Экспериментальное исследование

Возможность использования плазмотрона переменного тока рассматривалась для широкого круга опасных хлорорганических веществ [15]. В качестве модельных веществ были выбраны тетрахлорметан CCl_4 и хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Экспериментальное исследование по разложению тетрахлорметана и хлорбензола проводится на лабораторной установке, показанной на рис. 3. В качестве плазменного генератора используется высоковольтный трехфазный плазмотрон переменного тока [14], который также использовался для плазменного риформинга метана [16]. Плазмотрон представляет собой

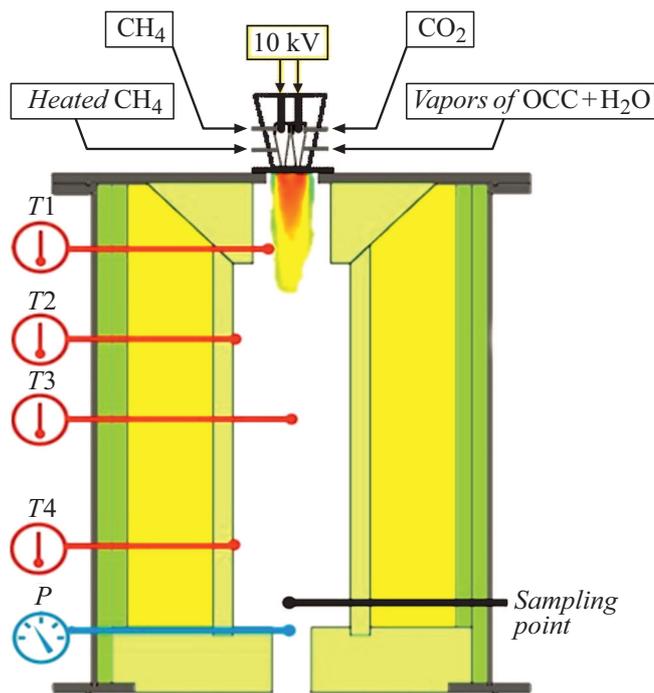


Рис. 3. Экспериментальная установка: *T* — термопара, *P* — датчик давления, OCC — хлорорганические соединения.

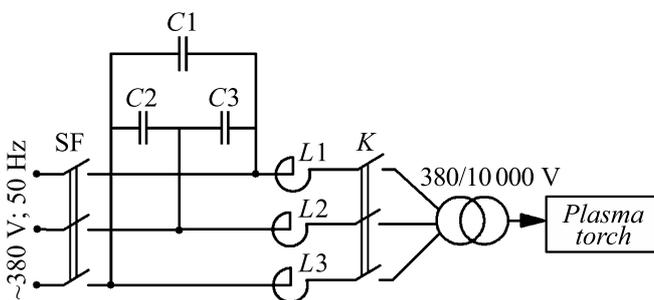
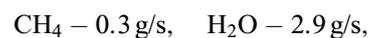
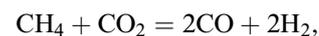
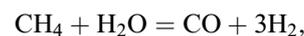
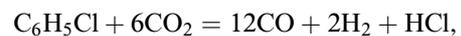
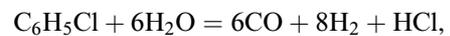


Рис. 4. Источник питания: SF — автоматический выключатель; *C*₁, *C*₂, *C*₃ — компенсатор реактивной мощности, *L*₁, *L*₂, *L*₃ — токоограничивающие реакторы, *K* — контактор, *Plasma torch* — плазмотрон.

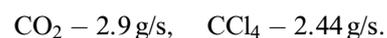
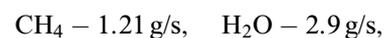
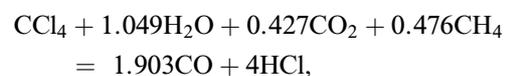
устройство с медными стержневыми водоохлаждаемыми электродами в трех отдельных цилиндрических электроразрядных каналах. В каждом канале организованы две области тангенциальной подачи плазмообразующих веществ. В области электродов подается защитный газ CO₂, а смесь пара, паров органического соединения и метана поступает в разрядные каналы за электродами. Тангенциальный вход плазмообразующей среды обеспечивает осевую стабилизацию дугового разряда. Зажигание дуг во время запуска плазмотрона происходит за счет независимого пробоя в зазорах между электродами и стенками разрядных каналов приложением высокого напряжения холостого хода источника питания (рис. 4).

Тетрахлорметан и хлорбензол имеют невысокие температуры кипения — 77 и 131°C соответственно. Это позволяет нагревать хлорорганические соединения в испарителе-пароперегревателе до температуры испарения и затем подавать его в плазмотрон в газообразном состоянии. В плазмотроне пары органического вещества смешиваются с нагретым метаном, водяным паром и двуокисью углерода. Поток плазмы этой смеси поступает в футерованный реактор, где происходит основной процесс разрушения хлорорганических соединений. Реактор оснащен датчиками температуры *T* и давления *P*. Отбор проб реакционных газов для анализа состава осуществляется из нижней части реактора. Затем образец охлаждается, и из него удаляется конденсат. Конденсат анализируют на содержание хлористого водорода, и охлажденный газообразный продуктовый газ направляют для непрерывного анализа его основного состава с использованием масс-спектрометра и ИК-фурье-спектрометра. Сажу собирают на кварцевом микроволоконном фильтре, чтобы определить его количество гравиметрическим методом (ISO 9096). Состав и свойства сажи определяются с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и FTIR-спектроскопии (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Расходы плазмообразующих сред определяются из следующих стехиометрических уравнений:

Эксперимент с C₆H₅Cl:



Эксперимент с CCl₄:



3. Результаты

В табл. 2 приведены результаты экспериментального исследования: объемная концентрация осушенного продуктового газа, измеренная масс-спектрометром, мощность плазмотрона, средняя температура в реакторе во время эксперимента и образование сажи.

Сравнение экспериментальных и расчетных параметров (табл. 3) показало, что хлорбензол практически

Таблица 2. Результаты

Эксперимент	CH ₄	H ₂	CO ₂	CO	HCl	Сажа	Сила, kW	T, K
CCl ₄	1.84%	32.44%	33.62%	12.97%	19.13%	–	116.6	1400
C ₆ H ₅ Cl	0.04%	45.05%	3.13%	45.51%	6.27%	+	106	1250

Таблица 3. Сравнение экспериментальных данных с расчетными для C₆H₅Cl T = 1250

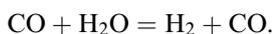
T = 1250 K	CH ₄	H ₂	CO ₂	CO	HCl
Расчет	0.9%	43.5%	0.05%	49.3%	6%
Эксперимент	0.04%	45.05%	3.13%	45.51%	6.27%

Таблица 4. Сравнение экспериментальных данных с расчетными для CCl₄

T = 1400 K	CH ₄	H ₂	CO ₂	CO	HCl
Расчет	0%	44.15%	7.53%	32%	16.19%
Эксперимент	1.84%	32.44%	33.62%	12.97%	19.13%

полностью превратился в хлороводород, что связано с высокой температурой процесса и наличием избытка водяного пара. Однако часть хлорбензола превратилась с сажу, обнаруженную на кварцевом фильтре.

Результаты эксперимента с тетрахлорметаном сильно отличаются от расчетных (табл. 4), что связано с большим избытком водяного пара, который реагирует с монооксидом углерода при более низких температурах:



При этом в эксперименте с тетрахлорметаном сажи не обнаружено, что говорит о высокой степени превращения тетрахлорметана. Указанные особенности сажеобразования закономерны, так как хлорбензол может разлагаться до сажи в области относительно низких температур при контакте с плазмой водяного пара и углекислого газа. Кроме того, содержание сажи будет тем больше, чем меньше избыток водяного пара и чем сложнее вещество будет подвергаться разложению.

Из-за высокого расхода в эксперименте с хлорбензолом активно образуется сажа; выход сажи составляет 0.98 mass.% от исходного сырья. Сажа содержит продукты эрозии электродов и корпуса плазматрона (Fe, Ni, Cr и Cu). Состав сажи выглядит следующим образом (без материала фильтра): C — 68.87 wt.%, O — 15.53 wt.%, Cl — 2.08 wt.%, Cr — 0.94 wt.%, Mn — 0.56 wt.%, Fe — 7.68 wt.%, Ni — 0.48 wt.%, Cu — 3.87 wt.%. Микрофотография образца с материалом фильтра представлена на

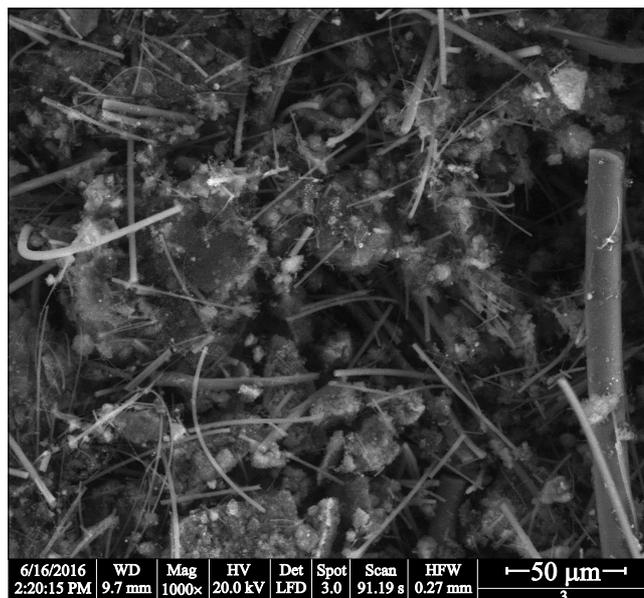


Рис. 5. Микрофотография сажи с материалом фильтра.

рис. 5, на котором видны частицы сажи сложной формы и материал фильтра — длинные трубки.

Полученная проба была исследована с помощью ИК-фурье-спектрометра (рис. 6). На спектре видны колебания связей Cl–O, C–Cl, подтверждающие присутствие хлора, химически связанного с углеродом сажи.

Из этого становится ясно, что процесс разложения хлорорганических соединений под действием плазмы водяного пара, углекислого газа и метана протекает в двух направлениях: гидрирование—газификация органических молекул с образованием водорода, монооксида углерода и хлороводорода; реакции уплотнения с образованием более сложных соединений, содержащих хлор. При этом алифатические соединения, такие как тетрахлорметан, в большей степени разлагаются с образованием хлороводорода, водорода и монооксида углерода, чем ароматические вещества. Ароматическое кольцо хлорбензола склонно к образованию дополнительных связей с соседними молекулами, что приводит к образованию сажи. Исходный хлорбензол содержит 31.6 mass.% хлора, в образующейся саже его 2.08 mass.%, что говорит о вытеснении атомов хлора из исходных молекул в процессе конденсации. Эти обстоятельства позволяют предположить, что увеличение времени пребывания и избытка водяного пара приведет к снижению выхода

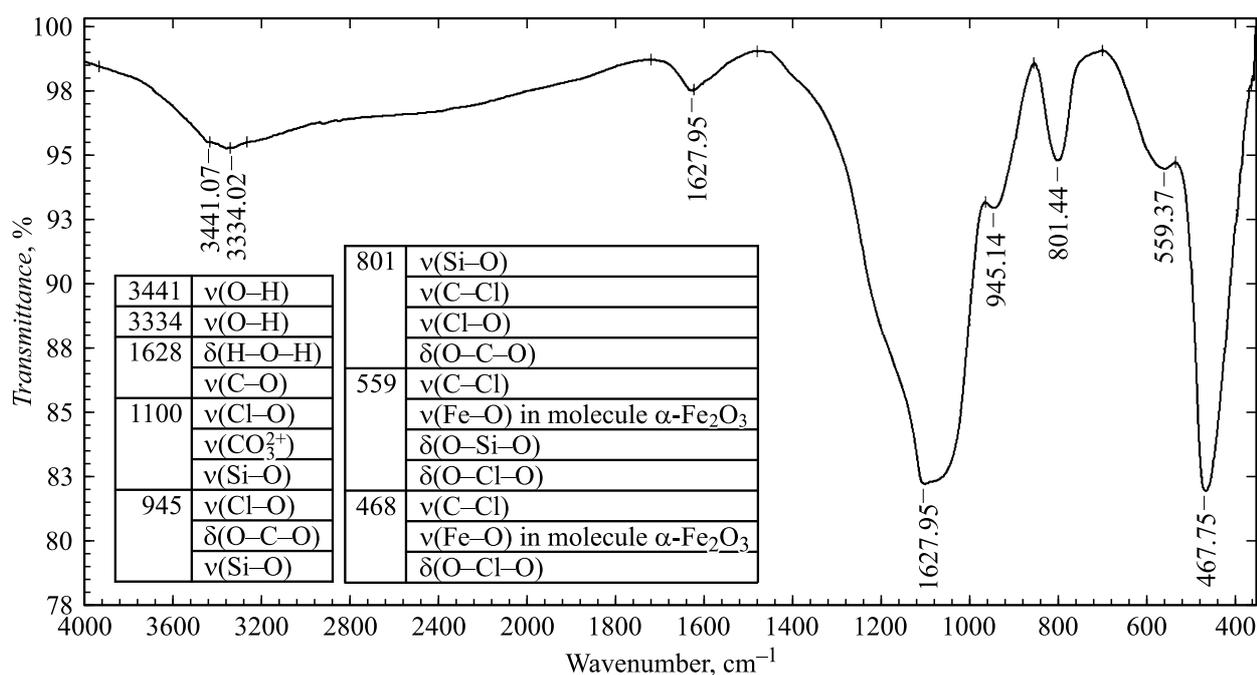


Рис. 6. ИК-спектр сажи с материалом фильтра.

сажи и содержанию в ней хлора. Повышать температуру в плазмохимическом реакторе не целесообразно, поскольку это приведет к снижению срока службы футеровки реактора и резкому росту энергозатрат.

Заключение

Работа показывает, что более высокое содержание углерода в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, чем в CCl_4 , и более сложная структура молекул приводит к образованию сажи, содержащей хлор. Сокращение расхода метана позволяет уменьшить образование сажи, но в то же время мощность плазмотрона незначительно уменьшается. Дополнительное введение пара уменьшит образование сажи или полностью предотвратит ее образование, но это приведет к увеличению затрат электроэнергии. Учитывая выполненные эксперименты, можно сказать, что ароматические углеводороды (например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) активно превращаются в хлорсодержащую сажу, которая может быть использована для получения углеродного покрытия, активного по отношению к тяжелым металлам.

Финансирование работы

Работы выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания № 0057-2019-0002.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.R. McIlveen-Wright, F. Pinto, L. Armesto, M.A. Caballero, M.P. Aznard, A. Cabanillas, Y. Huang, C. Franco, I. Gulyurtlu, J.T. McMullan. *Fuel Processing Technology*, **87** (9), 793 (2006).
- [2] A.A. Khan, W. de Jong, P.J. Jansens, H. Spliethoff. *Fuel Processing Technology*, **90** (1), 21 (2009).
- [3] D.G. Olson, K. Tsuji, I. Shiraishi. *Fuel Processing Technology*, **65–66**, 393 (2000).
- [4] Xinchao Pan, Jianhua Yan, Zhengmiao Xie. *J. Environmental Sciences*, **25** (7), 1362 (2013).
- [5] Marco Schiavon, Marco Scapinello, Paolo Tosi, Marco Ragazzi, Vincenzo Torretta, Elena Cristina Rada. *J. Cleaner Production*, **104**, 211 (2015).
- [6] S. Evangelisti, C. Tagliaferri, R. Clift, P. Lettieri, R. Taylor, C. Chapman. *Waste Management*, **43**, P. 485 (2015).
- [7] Dariusz Czyłkowski, Bartosz Hrycak, Mariusz Jasiński, Mirosław Dors, Jerzy Mizeraczyk. *Energy*, **113** (C), 2016, 653 (2016).
- [8] Sang Jun Yoon, Jae-Goo Lee. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **37** (22), 17093 (2012).
- [9] A.S. Lerner, A.N. Bratsev, V.E. Popov, V.A. Kuznetsov, A.A. Ufimtsev, S.V. Shengel, D.I. Subbotin. *Glass Physics and Chemistry*, **38** (6), 511 (2012).
- [10] Dong Hun Shin, Yong Cheol Hong, Sang Ju Lee, Ye Jin Kim, Chang Hyun Cho, Suk Hwal Ma, Se Min Chun, Bong Ju Lee, Han Sup Uhm. *Surface and Coatings Technology*, **228** (Supplement 1), S520 (2013).
- [11] Andrius Tamošiūnas, Pranas Valatkevičius, Viktorija Grigaitienė, Vitas Valinčius, Nerijus Striūgas. *J. Cleaner Production*, **130**, 187 (2016).
- [12] Tomasz Jędrzejczyk, Zbigniew Kołacński, Dariusz Koza, Grzegorz Raniszewski, Łukasz Szymański, Sławomir Wiak. *OpenChem.*, **13**, 156 (2015).

- [13] P. Fazekas, E. Bodis, A.M. Keszler, Z. Czegeny, S. Klebert, Z. Karoly, J. Szepvolgyi. *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **33**, 765 (2013).
- [14] Ph.G. Rutberg, Gh.V. Nakonechny, A.V. Pavlov, S.D. Popov, E.O. Serba, A.V. Surov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48**, 245204 (2015).
- [15] Н.В. Образцов, В.Е. Попов, Д.И. Субботин. *Неделя науки СПбПУ. Материалы научного форума с международным участием*. (Институт энергетики и транспортных систем, СПб, 2015). С. 144.
- [16] Ph.G. Rutberg, V.E. Kuznetsov, V.E. Popov, S.D. Popov, A.V. Surov, D.I. Subbotin, A.N. Bratsev. *Appl. Energy*, **148**, 159 (2015).