

Wiesław PARUS¹, Wojciech PATERKOWSKI², Jerzy STRASZKO¹

e-mail: wieslaw.parus@zut.edu.pl

¹ Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin² Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Destrukcyjne utlenianie domieszki toluenu w powietrzu w reaktorze koronowym i reaktorze hybrydowym, koronowo-katalitycznym

Wstęp

Emisja lotnych związków organicznych (VOC's) do atmosfery jest poważnym problemem ekologicznym. Są to bowiem substancje najczęściej toksyczne i uciążliwe zapachowo. Z ich udziałem tworzą się w atmosferze niebezpieczne smogi, szkodliwe dla środowiska naturalnego i odpowiedzialne za efekt cieplarniany [Hewitt, 1999]. Toluen jest typowym przedstawicielem tej grupy związków. Jest on składnikiem benzyn, farb, lakierów, klejów i gumy. Dlatego emisja tego związku do atmosfery jest znacząca. W celu jej ograniczenia stosuje się różne metody. Do metod konwencjonalnych należą: absorpcja, adsorpcja, kondensacja, biofiltracja, spalanie bezpośrednie i spalanie katalityczne [Koniecznyński, 1993]. Z tych metod najczęściej stosowane jest spalanie katalityczne. W procesie tym stosowane są różne katalizatory; zarówno metale szlachetne, głównie platyna i pallad osadzone na nośnikach [Avgourlopoulos i in., 2006], jak i tlenki metali (CuO, Mn₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃, Co₂O₃, NiO, MgO, ZnO, Cr₂O₃, CeO₂, V₂O₅, MoO₃) oraz ich mieszaniny [Spivey, 1987; Wang, 2004; Parus i Paterkowski, 2009]. Katalizatory tlenkowe są tańsze, bardziej odporne na zatrucia oraz często aktywniejsze od kontaktów na bazie metali szlachetnych. Katalityczne spalanie jest metodą ekonomicznie opłacalną przy stężeniu zanieczyszczeń w gazach rzędu kilku do kilkunastu gramów w m³. W takim przypadku proces spalania może być prowadzony autotermicznie. Natomiast przy oczyszczaniu dużych strumieni gazów, zawierających małe ilości domieszek, staje się metodą drogą ze względu na konieczność dogrzewania strumienia gazów lub złoża katalizatora do temperatury pracy.

Nowym rozwiązaniem, nie posiadającym takich ograniczeń, jest rozwijana w ostatnich latach w wielu ośrodkach, metoda destrukcyjnego utleniania zanieczyszczeń z wykorzystaniem plazmy niskotemperaturowej, generowanej w reaktorze koronowym [Sato i in., 2005; Sobacchi i in., 2003]. Proces ten przebiega efektywnie w temperaturze otoczenia lub nieznacznie wyższej. W tym rozwiązaniu większość dostarczanej energii jest wykorzystywana do generowania wysokoenergetycznych elektronów, powodujących dysocjację cząsteczek zanieczyszczeń organicznych. W wyniku wyładowań koronowych, oprócz wysokoenergetycznych elektronów, tworzą się także, jako produkty dysocjacji domieszek rodniki organiczne, oraz rodniki ·OH, ·O z udziałem tlenu cząsteczkowego, a także ozon. Przyjmuje się, że z ich udziałem przebiegają w plazmie destrukcja i łańcuchowe reakcje utleniania cząsteczek zanieczyszczeń organicznych, przy czym za najbardziej aktywny spośród nich uznaje się rodnik ·OH. Produktami destrukcyjnego spalania węglowodorów i związków organicznych, zawierających C, H i O są zwykle CO₂ i H₂O.

W reaktorach koronowych często nie uzyskuje się pełnego usunięcia domieszek z gazów. W takich przypadkach stosuje się reaktory hybrydowe koronowo-katalityczne [Van Durme i in., 2008; Francke i in., 2000]. W reaktorach tych katalizator umieszczony jest w strefie wyładowań koronowych lub bezpośrednio za strefą. Niezależnie od sposobu umiejscowienia katalizatora, najczęściej uzyskuje się w nich wyższe stopnie przemiany domieszek organicznych niż w reaktorach koronowych. Nieprzereagowane w koronie domieszki i powstające tam produkty niepełnego spalania ulegają wypaleniu na złożu kontaktnym. Przyjmuje się też, że powstający w koronie ozon wspomaga proces katalityczny. Stosowano różne katalizatory, np. MnO_x lub CoO_x osadzone na elektrodzie ze spiekanych włókien metalicznych, mieszaninę tlenków żelaza i manganu za strefą wyładowań, fotokatalizator TiO₂ w strefie i za strefą wyładowań.

Efektywność procesu koronowego zależy od konstrukcji reaktora, parametrów zasilania elektrody wytwarzającej koronę (napięcie i częstotliwość prądu), przepływu i temperatury gazu oraz rodzaju domieszki, a w przypadku mieszanin również od składu. Natomiast efektywność procesu katalitycznego zależy od aktywności katalizatora. Katalizator powinien pracować w niskiej temperaturze, przy wysokich obciążeniach gazem [Parus i Paterkowski, 2009]. Celem tej pracy było określenie efektywności oczyszczania powietrza z domieszki toluenu, w zaprojektowanych i zbudowanych w naszym laboratorium, reaktorze koronowym i reaktorze hybrydowym koronowo-katalitycznym, z niskotemperaturowym katalizatorem własnym o składzie 45% MnO₂ + 30% Fe₂O₃ + 25% mas. CuO, umieszczonym za strefą wyładowań koronowych. Na przykładzie utleniania toluenu przeanalizowano warunki pracy reaktora koronowego i układu hybrydowego, zapewniające wysoką efektywność procesu.

Opis badań doświadczalnych

Materialy

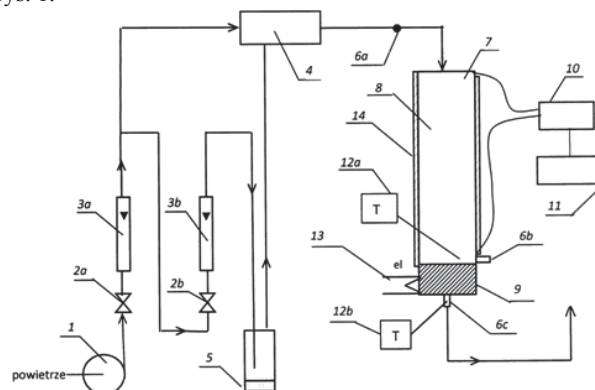
Do instalacji badawczej podawano powietrze atmosferyczne. Do sprządek modelowej mieszaniny gazów stosowano toluen cz.d.a. firmy *Polskie Odczynniki Chemiczne SA*.

Oznaczenia stężeń składników zawartych w gazie wykonano na chromatografie firmy *Agilent Technologies 7890 Systems* z oprogramowaniem *ChemStation*. Wykonując oznaczenia stosowano powietrze syntetyczne 5.0 i hel 5.0 firmy *Messer*. Wodór uzyskiwano z wytwornicy stanowiącej wyposażenie chromatografu. Stosowano wodę dejonizowaną na membranach.

Katalizator o składzie: 45% mas. MnO₂ + 30% mas. Fe₂O₃ + 25% mas. CuO został otrzymany w laboratorium autorów metodą współstrącania tlenków.

Opis stanowiska badawczego

Schemat zestawu pomiarowego z reaktorem hybrydowym pokazano na rys. 1.



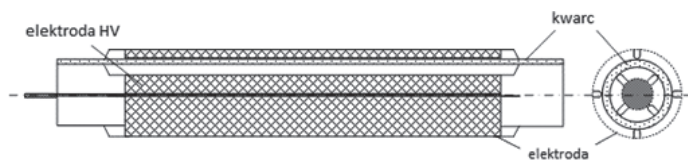
Rys. 1. Schemat zestawu pomiarowego: 1 – pompa powietrza atmosferycznego, 2a, 2b – zawory, 3a, 3b – rotametry, 4 – mieszalnik, 5 – zbiornik zawierający domieszkę, 6a, 6b, 6c – króćce do pobierania gazu do analizy, 7 – reaktor koronowo-katalityczny (lub tylko koronowy, bez złoża katalizatora), 8 – strefa wyładowcza reaktora, 9 – złożo katalizatora, 10 – zasilacz (generator impulsów), 11 – oscyloskop, 12a, 12b – mierzniiki temperatury, 13 – elektryczna taśma grzewcza, 14 – izolacja

Powietrze atmosferyczne podawane pompą N820AN18 (wyprodukowaną w *Politechnice Szczecińskiej*) – 1 do układu hybrydowego zaworami 2a, 2b rozdzielano na dwa strumienie. Jeden kierowano bez-

pośrednio do mieszalnika – 4, a drugi do zbiornika – 5 zawierającego toluen. Przepływy powietrza mierzono rotametrami – 3a, 3b. Powietrze zawierające domieszkę kierowano do mieszalnika – 4. Z mieszalnika gaz przepływał do głowicy górnej reaktora hybrydowego – 7. Króćcem – 6a pobierano próbkę gazu do analizy. Część wyładowczą reaktora zasilano z generatora impulsów (zasilacza) – 10. Parametry prądu mierzono za pomocą oscyloskopu – 11. Po strefie wyładowań, króćcem – 6b pobierano próbkę gazu do analizy. Temperaturę gazu mierzono miernikiem – 12a. Strumień gazu po części koronowej wchodził do głowicy dolnej, w której był umieszczony katalizator – 9 (4 g katalizatora o składzie: 45% mas. MnO_2 + 30% mas. Fe_2O_3 + 25% mas. CuO). Reaktor był zaizolowany – 14. Na dolnej głowicy zamontowano taśmę grzewczą – 13, umożliwiającą dogrzanie złoża katalizatora. W tej wersji reaktora koronowo-katalitycznego część wyładowcza i część katalityczna stanowiły integralną całość. Króćcem – 6c pobierano próbkę gazu do analizy po katalizatorze. Temperaturę gazu po katalizatorze mierzono miernikiem – 12b. Gazy z instalacji kierowano do wyciągu. W pomiarach skuteczności destrukcji domieszki tylko pod wpływem wyładowań koronowych stosowano ten sam reaktor (nazywany tutaj reaktorem koronowym), bez złoża katalizatora. Zaslepiono króćciec – 6b oraz usunięto termoparę i miernik temperatury – 12a, a także taśmę grzewczą z dolnej głowicy reaktora.

Reaktor koronowy i generator częstotliwości (zasilacz) były własnej konstrukcji. Parametry prądu zasilającego koronę rejestrowano za pomocą oscyloskopu Tektronix DPO 2024.

Reaktor koronowy był zbudowany z zewnętrznej rury osłonowej wykonanej ze stali o średnicy wewnętrznej $d_{wew} = 0,019$ m i długości 0,24 m (elektroda wewnętrzna), od wewnątrz wyścielonej siatką wykonaną ze stali kwasoodpornej (grubość 0,0003 m), zwiniętą w cylinder o średnicy: $d_{zew} = 0,019$ m i długości 0,24 m. Wewnątrz rury z siatki umieszczono centrycznie rurę kwarcową o średnicy wewnętrznej $d_{wew} = 0,016$ m i długości 0,3 m. Elektrode wysokonapięciową (elektroda HV), w postaci cylindra z siatki stalowej o średnicy zewnętrznej 0,009 m, umieszczono centrycznie w rurze kwarcowej. Elektrode wysokonapięciową i uziemiającą (elektroda zewnętrzna) połączono z zaciskami zasilacza (generatora impulsów). W tym układzie wyładowanie koronowe zachodziło w szczelinach o grubości 0,003 m, po obu stronach dielektryka (rury kwarcowej). Widok części wyładowczej reaktora koronowego, a także reaktora hybrydowego pokazano na rys. 2.



Rys. 2. Widok części wyładowczej reaktora koronowego i hybrydowego

Sposób prowadzenia pomiarów

Pomiary w układzie hybrydowym przeprowadzono następująco. Najpierw, przy przepływie przez układ powietrza bez domieszki, reaktor ogrzewano do temperatury zapłonu katalizatora. Zmieniano częstotliwość prądu i intensywność ogrzewania złoża katalizatora. Trzeba dodać, że w niskiej temperaturze, zawarta w strumieniu gazu domieszka, adsorbuje się na złożu kontaktu, a po ogrzaniu do temperatury zapłonu ulega gwałtownemu wypaleniu powodując znaczny wzrost temperatury złoża katalizatora. Czynniki te zakłócają pomiary.

Po uzyskaniu wymaganej temperatury, do mieszalnika kierowano strumień powietrza zawierający domieszkę. Potem pobierano próbki gazu do analizy na wlocie do reaktora (po mieszalniku), po części wyładowczej (na wlocie na złożo katalizatora) i na wylocie z reaktora (za złożem). Oznaczenia wykonano metodą chromatografii gazowej. Przepływy gazów mierzono rotametrami. Temperaturę gazu po strefie wyładowań koronowych t_1 (na wlocie na złożo katalizatora) i po reaktorze t_2 , mierzono termoparami 307 P.

W badaniach przebiegu destrukcji domieszki w reaktorze koronowym nie prowadzono wstępnego podgrzewania reaktora strumieniem powietrza. Do reaktora wprowadzano mieszaninę powietrza z toluenem, włączano zasilanie reaktora i po uzyskaniu, przy stosowanych paramet-

trach zasilania, stanu stacjonarnego (stała temperatura gazu na wlocie z reaktora) pobierano próbki gazów na wlocie i na wylocie z reaktora. Stężenie domieszki oznaczano w sposób podany wyżej. Należy dodać, że prowadząc pomiary tylko na reaktorze koronowym przepływ gazu zmieniano do 1475 dm^3/h .

Na podstawie wyników oznaczeń chromatograficznych obliczono stopnie przemiany domieszki α , ze wzorów:

– dla reaktora hybrydowego:

$$\text{po koronie } (i=1) \quad \alpha_1 = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \quad (1)$$

$$\text{sumaryczny } (i=2) \quad \alpha_2 = \frac{c_1 - c_3}{c_1} \quad (2)$$

$$\text{po katalizatorze } (i=3) \quad \alpha_3 = \frac{c_2 - c_3}{c_2} \quad (3)$$

– oraz dla reaktora koronowego:

$$\alpha = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \quad (4)$$

gdzie:

α – stopień przemiany toluenu w reaktorze koronowym, [-]

α_1 – stopień przemiany toluenu po części wyładowczej reaktora hybrydowego, [-]

α_2 – sumaryczny stopień przemiany toluenu w reaktorze hybrydowym, [-]

α_3 – stopień przemiany po części katalitycznej reaktora hybrydowego, [-]

c_1 – stężenie toluenu na wlocie do reaktora hybrydowego lub koronowego, [g/m^3]

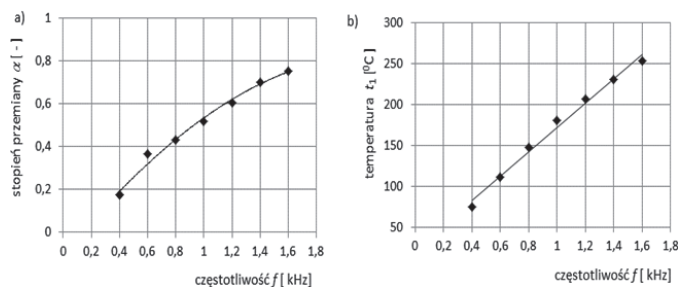
c_2 – stężenie toluenu po części wyładowczej reaktora hybrydowego lub koronowego, [g/m^3]

c_3 – stężenie toluenu na wylocie z reaktora hybrydowego, [g/m^3]

Należy dodać, że wynikająca z przebiegu reakcji zmiana objętościowego przepływu gazu wynosiła maksymalnie 0,4%. Pozwalało to przyjąć $F_{ov} = F_v = \text{const}$ i uzasadniało zastosowanie powyższych równań.

Wyniki badań i dyskusja

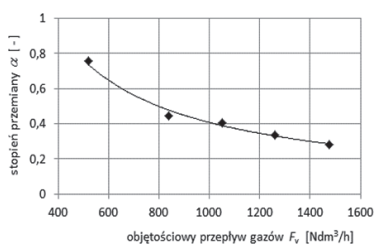
Wykonano dwie serie pomiarowe destrukcyjnego utleniania toluenu w reaktorze koronowym. W pierwszej, przy stałym napięciu zasilania równym 13,6 kV zmieniano częstotliwość prądu w zakresie 0,4÷1,6 kHz. Objętościowy przepływ gazów wynosił 520 Ndm^3/h , a stężenie toluenu w gazach zmieniało się w zakresie 1÷1,96 g/m^3 . Uzyskaną zależność stopnia przemiany domieszki od częstotliwości prądu przedstawiono na rys. 3a, natomiast na rys. 3b pokazano jak zmienia się temperatura gazów t_1 po reaktorze.



Rys. 3. Destructywny utlenianie toluenu w reaktorze koronowym. Zależność stopnia przemiany toluenu (a) i temperatury gazów (b) od częstotlosci zasilania

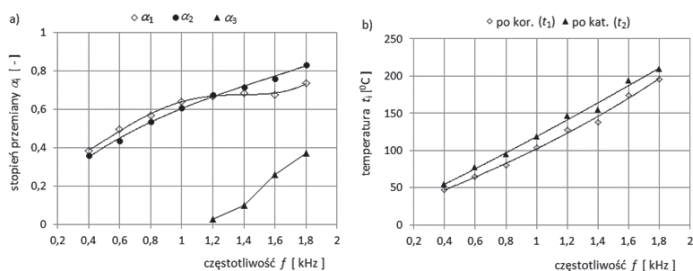
W drugiej próbie zmieniano przepływ gazów w zakresie 520÷1475 Ndm^3/h , utrzymując stałe napięcie i częstotlosci zasilania reaktora odpowiednio równe 13,2 kV i 1,6 kHz. Stężenie toluenu w gazach było rzędu 4,2 g/m^3 . Otrzymaną zależność stopnia przemiany toluenu od objętościowego przepływu gazów przedstawiono na rys. 3.

Z analizy danych uzyskanych dla reaktora koronowego wynika, że w układzie tym stopień przemiany toluenu zależy od częstotlosci prądu zasilania reaktora i rośnie ze wzrostem tego parametru, od wartości 0,178 dla 0,4 kHz do 0,755 przy częstotlosci 1,6 kHz. Jednocześnie, praktycznie liniowo zwiększa się temperatura gazów poreakcyjnych. Przy najwyższej stosowanej częstotlosci temperatura gazów była rzędu 250°C.



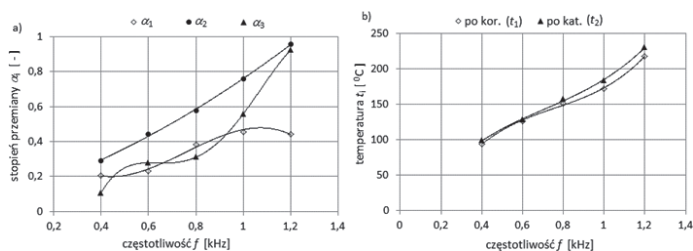
Rys. 4. Spalanie toluenu w reaktorze koronowym. Zależność stopnia przemiany toluenu od objętościowego przepływu gazów

utleniania toluenu przy dwóch różnych poziomach stężeń tej domieszki w powietrzu w zakresie $0,78 \div 1,02$ i w przedziale $5,10 \div 7,20$. W obu próbach stosowano napięcie zasilania równe 13,4 kV, a częstotliwość zmieniano w przedziale $0,4 \div 1,8$ kHz (dla niskich stężeń) i od 0,4 do 1,2 kHz przy stężeniach wysokich. Na rysunku 5a pokazano zależności sumarycznego stopnia przemiany toluenu w reaktorze, po części wyładowczej i na złożu katalizatora, od częstotliwości prądu zasilania dla reakcji spalania przy niższym poziomie stężenia toluenu. Natomiast odpowiadające różnym częstotliwościom temperatury gazów po części wyładowczej reaktora i po złożu katalizatora (4 g katalizatora własnego o składzie 45 % MnO₂ + 30 % Fe₂O₃ + 25 % mas. CuO) zaprezentowano na rys. 5b.



Rys. 5. Zależności stopnia przemiany toluenu; sumarycznego, po części wyładowczej i na złożu katalizatora (a) i temperatury po koronie i po katalizatorze (b) od częstotliwości prądu zasilania. Destrukcja toluenu w reaktorze hybrydowym (niskie stężenia)

Takie same zależności dla badań wykonanych przy wyższym stężeniu toluenu zaprezentowano na rys. 6.



Rys. 6. Zależności stopnia przemiany toluenu; sumarycznego, po części wyładowczej i na złożu katalizatora (a) i temperatury po koronie i po katalizatorze (b) od częstotliwości prądu zasilania. Destrukcja toluenu w reaktorze hybrydowym (wysokie stężenia)

Jak widać z zależności pokazanych na rysunkach w obu próbach uzyskano wyższe maksymalne stopnie przemiany toluenu niż w reaktorze koronowym. Przy niskim stężeniu domieszki w gazach, maksymalne przereagowanie toluenu wynosiło 0,833, a przy wyższym było równe 0,958.

W pierwszej serii pomiarów (niskie stężenia) rejestrowano większy udział części wyładowczej (koronowej) reaktora niż części katalizacyjnej w destrukcji toluenu, natomiast w drugim przypadku było odwrotnie. Było to wynikiem wyższej temperatury gazów (rzędu 230°C) po strefie wyładowczej, zapewniającej aktywną pracę katalizatora. Wyniki spalania toluenu na katalizatorze wskazują na jego wysoką aktywność w tym procesie, przy wysokim obciążeniu gazami.

Należy dodać, że na etapie rozruchu instalacji oraz przy małych częstotliwościach zasilania (niska temperatura gazów po koronie), toluen adsorbował się na złożu katalizatora. Potem, w miarę wzrostu tempera-

tury, ulegał stopniowemu zdesorbowaniu, co powodowało wzrost stężenia domieszki na wylocie z reaktora, a w efekcie sumaryczny stopień przemiany toluenu był niższy niż po części koronowej. Przy wyższej temperaturze gazów (częstotliwość $f > 1$ kHz), w coraz większym stopniu ulegał on spalaniu na katalizatorze. Po osiągnięciu temperatury zapłonu kontaktu pozostały zaadsorbowany toluen ulegał gwałtownemu wypaleniu. To znacznie utrudnia prowadzenie tego procesu i wskazuje na konieczność wstępnego dogrzewania gazu wprowadzanego do reaktora, najlepiej ciepłem strumienia wylotowego w wymienniku ciepła.

Przy wysokich stężeniach toluenu w gazie, podczas przebiegu procesu w koronie tworzyły się dwa niezidentyfikowane produkty niepełnego spalania domieszki. Ze wzrostem temperatury po koronie (ze wzrostem częstotliwości prądu) zawartości tych produktów w gazie po koronie wzrastały. Na katalizatorze produkty te ulegały wypaleniu. W pozostałych próbach, zarówno w reaktorze koronowym jak i hybrydowym, produktami spalania były CO₂ i H₂O.

Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- Opracowane w laboratorium autorów i stosowane w badaniach konstrukcje reaktora koronowego i hybrydowego koronowo-katalizacyjnego oraz generatora wyładowań koronowych zapewniają wysoką skuteczność oczyszczania powietrza od domieszki toluenu. W reaktorze koronowym uzyskano maksymalny stopień przemiany toluenu równy 0,755, a w hybrydowym wynosił on 0,958.
- Stopień przemiany toluenu zależy od częstotliwości prądu zasilania reaktora i wzrasta ze zwiększeniem tego parametru. Skutkuje to także wzrostem temperatury gazów po części wyładowczej reaktora.
- Zwiększenie objętościowego przepływu gazu powoduje zmniejszenie efektywności oczyszczania powietrza od domieszki toluenu, wskutek zmniejszenia się czasu przebywania gazów w strefie reakcji.
- Stosowany własny katalizator o składzie 45% MnO₂ + 30% Fe₂O₃ + 25% mas. CuO wykazuje wysoką aktywność w procesie spalania toluenu i produktów jego niepełnego utleniania (przy wysokich stężeniach w gazach) w niskiej temperaturze rzędu 230°C oraz przy wysokim obciążeniu gazami.

LITERATURA

- Avgourpoulos G., Oikonomopoulos E., Kanistras D., Ioanides T., 2006, Complete oxidation of ethanol over alkali promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **65**, 62–69. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.12.016
- Francke K-H., Miessner H., Rudolph R., 2000, Plasmacatalytic processes for environmental problems. *Catalysis Today*, **59**, nr 3, 411-416. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00106-0
- Hewitt C. N., 1999. *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*. Academic Press, San Diego
- Koniecznyński J., 1993. *Oczyszczanie gazów odlotowych*. Wyd. Pol. Śląskiej, Gliwice
- Parus W., Paterkowski W., 2009. Catalytic oxidation of organic pollutants. *Polish J. Chem. Technol.*, **11**, nr 4, 30-37
- Sato T., Kambe M., Nishiyama, H., 2005, Analysis of a methanol decomposition process by a non-thermal plasma flow. *JSME International Journal Series B*, **48**, nr 3, 432-439. DOI: 10.1299/jsmeb.48.432
- Sobacchi M. G., Saveliev A. V., Fridman A. A., Gutsol A. F., Kennedy L. A., 2003, Experimental assessment of pulsed corona discharge for treatment of VOC emissions. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **23**, nr 2, 347-370. DOI: 10.1023/A:1022976204132
- Spivey J.J., 1987. Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, nr 11, 2165-2180. DOI: 10.1021/ie00071a001
- Van Durme J., Dewulf J., Leys C., Van Langenhove H., 2008. Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **78**, 324–333. DOI:10.1016/j.apcatb.2007.09.035
- Wang C.-H., 2004, Al₂O₃-supported transition-metal oxides for catalytic incineration of toluene. *Chemosphere*, **55**, nr 1, 11-17. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.10.036

Praca naukowa finansowana ze środków finansowych na naukę w latach 2011-2013 przyznanych na realizację projektu rozwojowego nr 14 0116 10.