

## Oczyszczanie powietrza od lotnych związków azotoorganicznych i siarkoorganicznych w reaktorze koronowym

**Słowa kluczowe:** wyładowania koronowe, reaktor koronowy, destrukcyjne utlenianie izobutyloaminy, pirydyny i 2,5-dimetylotiofenu w reaktorze koronowym

Lotne związki organiczne zawierające w swojej strukturze siarkę lub azot należą do szczególnie uciążliwych zanieczyszczeń powietrza ze względu na nieprzyjemny, a niekiedy nawet odrażający zapach oraz często także toksyczne działanie na organizmy żywe. Większość z nich należy do dużej grupy związków nazywanej ogólnie odorami lub związkami złowonnymi. Ich intensywny zapach powoduje, że już przy małych stężeniach w gazach odlotowych czy w powietrzu działają drażniąco na powonienie człowieka. To decyduje o dużej uciążliwości dla środowiska poszczególnych instalacji lub całych zakładów przemysłowych, z których takie gazy są emitowane [1].

Głównymi przemysłowymi źródłami emisji złowonnych gazów siarkoorganicznych i azotoorganicznych jest przemysł: paliwowy, gazowniczy, celulozowo-papierniczy, chemiczny, farmaceutyczny oraz spożywczy. Zalicza się do tej grupy także składowiska odpadów, spalarnie odpadów komunalnych i szpitalnych, oczyszczalnie ścieków komunalnych, hodowle bydła, trzody, ptactwa domowego i zwierząt futerkowych.

Do złowonnych związków organicznych należy zaliczyć: merkaptany, siarczki i dwusiarczki organiczne, aminy, kwasy organiczne, aldehydy, ketony oraz związki heterocykliczne. Do odorów zalicza się także wiele połączeń nieorganicznych, przede wszystkim: siarkowodór, dwusiareczek węgla, amoniak oraz produkty spalania różnych paliw tj. tlenki azotu i tlenki siarki. W rzadkich wypadkach nieprzyjemny zapach jest wywołany poprzez działanie jednego lub kilku związków. Najczęściej jest wynikiem działania wielu substancji [1], występujących wspólnie w bardzo małych stężeniach. Dlatego pełne jakościowe i ilościowe oznaczenie składu takiej mieszaniny jest zadaniem trudnym, a często nawet niewykonalnym. Na przykład autorzy pracy [2] analizowali skład gazów odlotowych z przemysłowej instalacji otrzymywania kwasu ortofosforowego z naturalnych apatytów metodą ekstrakcyj

–ną. Analiza chromatograficzna z zastosowaniem metody GC/MS wykazała obecność w gazach kominowych 17. różnych związków organicznych, w tym prawie 59% mas. stanowiły połączenia siarko-organiczne, około 28% mas. węglowodory aromatyczne, a pozostały udział masowy przypadał na związki występujące w ilościach śladowych, uniemożliwiających ich identyfikację. Tymczasem pełna identyfikacja składu takich gazów jest bardzo istotna ponieważ decyduje o wyborze odpowiedniej metody oczyszczania.

Istnieje wiele metod usuwania z powietrza i przemysłowych gazów odlotowych lotnych zanieczyszczeń. Można tu wymienić: adsorpcję, absorpcję, biofiltrację, spalanie bezpośrednie (termiczne), spalanie katalityczne, katalityczną redukcję tlenków azotu itp. Wybór metody zależy od charakterystyki oczyszczanego strumienia, głównie od rodzaju zawartych w nim zanieczyszczeń, ich stężeń oraz od szybkości jego objętościowego przepływu [3]. Zastosowany sposób oczyszczania powinien zapewniać wysoki stopień usunięcia zawartych w strumieniu zanieczyszczeń, charakteryzować się łatwością w obsłudze i co więcej być atrakcyjnym z punktu widzenia nakładów energetycznych i ekonomicznych.

Do oczyszczania gazów od lotnych związków organicznych najczęściej są stosowane spalanie termiczne i spalanie katalityczne [4–6]. Zwłaszcza ta druga metoda ma szereg zalet, wyróżniających ją spośród pozostałych metod. Katalityczne spalanie może bowiem być efektywnie stosowane w szerokim zakresie stężeń organicznych zanieczyszczeń powietrza i w szerokim zakresie zmian szybkości objętościowego przepływu oczyszczanych gazów [3]. Jeżeli usuwane ze strumienia gazów zanieczyszczenia organiczne zawierają w swojej strukturze tylko C, H i O produktami reakcji są jedynie nietoksyczne  $H_2O$  i  $CO_2$  [7].

Konkurencyjną do spalania katalitycznego metodą oczyszczania różnych gazów i powietrza jest destrukcyjne utlenianie zanieczyszczeń z wykorzystaniem wyładowań koronowych. Jest to metoda nowa, intensywnie rozwijana w ostatnich latach. Proces ten jest realizowany w reaktorze koronowym, w którym zanieczyszczenia są poddawane działaniu plazmy niskotemperaturowej i ozonu,

Dr inż. W. Paterkowski – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, al. Piastów 42, 71–065 Szczecin, tel. (+48 91) 449 439 99, fax. (+48 91) 449 46 42.

Dr inż. W. Parus – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska, al. Piastów 42, 71–065 Szczecin, tel. (+48 91) 449 49 78, fax. (+48 91) 449 46 39.

powstających w wyniku wytwarzanych w tym reaktorze wyładowań koronowych. W tych warunkach następuje destrukcyjne utlenienie zanieczyszczeń. Metoda ta jest szczególnie użyteczna wtedy, gdy źródło pracuje periodycznie lub nieregularnie, a przy tym bardzo energooszczędna, ponieważ reakcja przebiega efektywnie w niskich temperaturach rzędu 30–80°C.

W wielu laboratoriach na Świecie są prowadzone badania tego procesu. W badaniach tych są wykorzystywane różne rodzaje wyładowań elektrycznych. Testowane są różne konstrukcje reaktorów koronowych (plazmowych), a także układy hybrydowe tj. reaktory koronowe z katalizatorem umieszczonym w strefie wyładowań koronowych lub poza strefą [8–13]. Z danych literaturowych wynika, że zastosowanie tej metody oczyszczania pozwala efektywnie usuwać ze strumienia gazów spalinowych tlenki azotu, ditlenek siarki, pozostałości węglowodorów [14–16] oraz eliminować z przemysłowych gazów odlotowych i zanieczyszczonego powietrza lotne związki organiczne tj. węglowodory, alkohole, aldehydy i ketony [17–23]. Produktami reakcji destrukcyjnego utleniania tej ostatniej grupy związków były najczęściej nietoksyczne ditlenek węgla i para wodna.

Niewiele jest natomiast w literaturze publikacji dotyczących usuwania z gazów innych, oprócz tlenków azotu, związków zawierających azot. Zhang i współpracownicy [20], podjęli próbę zoptymalizowania pracy ferroelektrycznego reaktora plazmowego do oczyszczania powietrza emitowanego z chlewni, zanieczyszczonego związkami złoconnymi i amoniakiem. Uzyskali maksymalne przeoreagowanie amoniaku rzędu 95% (przy stężeniu  $\text{NH}_3$  do 55 ppmv) i częściową dezodoryzację powietrza. Autorzy pracy [25] wykorzystali wyładowanie w reaktorze koronowym do usuwania aldehydu octowego i skatolu. Przedstawili różne mechanizmy destrukcji tych związków. Osiągnęli zadawalające rezultaty oczyszczania modelowych gazów od tych zanieczyszczeń. Okubo i współautorzy [13] badali proces jednoczesnego usuwania związków złoconych tj. aldehydu octowego i amoniaku, podstawowych składników dymu papierosowego. W badaniach stosowali wielowarstwowy reaktor plazmowy, złożony z równoległych aluminiowych elektrod płytowych. W takim reaktorze efektywność oczyszczania strumienia rzeczywistego dymu papierosowego od amoniaku wynosiła 100%, natomiast od aldehydu była rzędu 50%. Zdaniem Autorów niska skuteczność destrukcji aldehydu octowego wynikała z jego niskiego stężenia w dymie (około 12 ppmv).

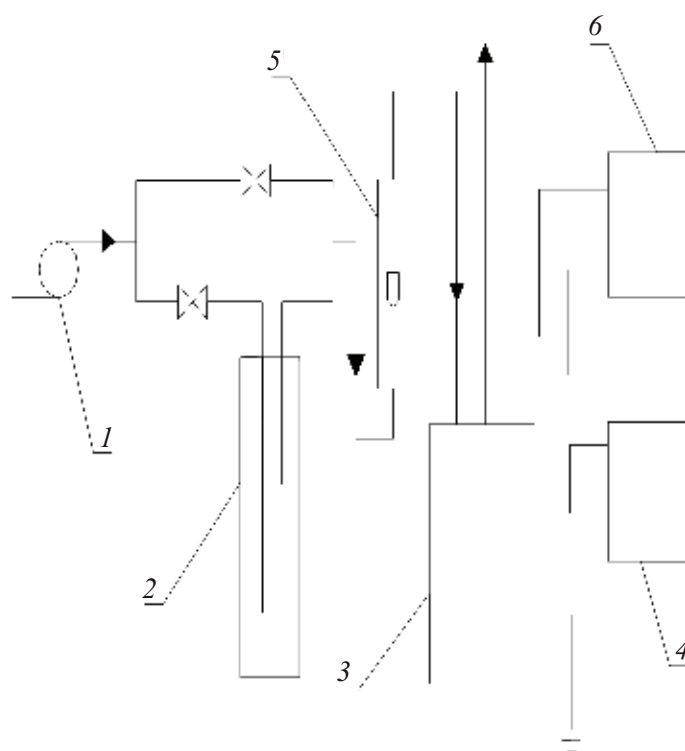
W doniesieniach naukowych istnieją nieliczne wzmianki mówiące o pracach nad usuwaniem innych związków siarki z gazów odlotowych metodą ich destrukcji w reaktorze koronowym. Jedynie Helfrich [26] badał kompleksowo proces rozkładu siarkowodoru  $\text{H}_2\text{S}$  w strumieniu wodoru w reaktorze koronowym zasilanym krótkimi impulsami napięcia. Wyniki jego badań wykazały, że w rezultacie wyła-

dowania koronowego następuje rozkład siarkowodoru do elementarnej siarki, a stopień rozkładu zależy od energii wyładowania elektrycznego. Przy odpowiednio dużej energii tego wyładowania jest możliwe całkowite usunięcie  $\text{H}_2\text{S}$  ze strumienia gazu. Natomiast nie znaleziono żadnych publikacji dotyczących niszczenia związków organicznych zawierających siarkę.

Z dostępnych danych literaturowych wynika, że destrukcja związków azotoorganicznych z zastosowaniem wyładowań koronowych była przedmiotem badań tylko w niewielu pracach naukowych, a destrukcyjny rozkład połączeń siarkoorganicznych nie był w ogóle badany. To było powodem podjęcia próby określenia efektywności oczyszczania (dezodoryzacji) gazów od tego typu związków z wykorzystaniem reaktora koronowego. Było to głównym celem tej pracy. Wykonano wstępne badania procesu destrukcyjnego utleniania wybranych, modelowych związków organicznych zawierających azot, którymi były izobutyloamina i pirydyna oraz modelowego związku siarkoorganicznego tj. 2,5-dimetylotiofenu w układzie reaktor koronowy–generator, zbudowanym w naszym laboratorium.

### Część doświadczalna

Stosowany w badaniach układ pomiarowy przedstawiony schematycznie na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego

1 – pompa, 2 – płuczka, 3 – reaktor, 4 – generator wyładowań koronowych, 5 – rotametr, 6 – chromatograf

Strumień powietrza z pompy 1 o wydajności  $\sim 300 \text{ dm}^3/\text{h}$  był dzielony na dwa strumienie cząstkowe, z których pierwszy był kierowany poprzez mikrozawór do płuczki 2 wypełnionej cieplem, badanym związkami azotoorganicznymi lub siarkoorganicznymi. W płuczce powietrze nasycało się parami tego związku. Drugi strumień cząstkowy, którego przepływ regulowano także mikrozaworem, był dołączany do pierwszego, opuszczającego płuczkę. Przez odpowiedni podział ogólnego strumienia powietrza mikrozaworami otrzymywano wymagane stężenie domieszki w gazach. Uzyskany strumień całkowity powietrza z domieszką modelowego zanieczyszczenia przepływał przez rotometr 5, którym mierzono jego przepływ objętościowy. Mieszanka była następnie kierowana do reaktora 3, podłączonego do generatora wyładowań koronowych 4. Reaktor był chłodzony strumieniem powietrza. Tuż przed wejściem do reaktora i bezpośrednio za nim na wyjściu, znajdowały się punkty poboru próbek do analiz.

Stężenie domieszki w gazie na wlocie i na wylocie z reaktora oznaczano chromatograficznie. Stosowano chromatograf gazowy CHROM – 5, którego kolumna o długości 2 m, była wypełniona sitami molekularnymi typu 5A, 60–80 mesh. Używano detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID). Gazem nośnym był azot. Temperatura detektora i dozownika wynosiła  $160^\circ\text{C}$ . Chromatograf analizował próbki pobierane na wejściu i na wyjściu z reaktora. Do chromatografu był podłączony komputer, który rejestrował przebieg analiz i dokonywał obliczeń powierzchni pól pików. Stosując opisany układ analityczny wykonano badania destrukcji 2,5-dimetylotiofenu i izopropyloaminy. Natomiast w pomiarach przebiegu procesu usuwania z gazów pirydyny stosowano chromatograf typu SICHROMAT 1 firmy Siemens, którego kolumna o długości 30 m, była wypełniona sitami molekularnymi typu BC-OV fused silica. Grubość warstwy wypełnienia wynosiła  $d_f = 0,25 \mu\text{m}$ . Używano także detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID). Gazem nośnym był azot (ciśnienie – 1,5 bara). Temperatura detektora i dozownika wynosiła  $120^\circ\text{C}$ . Do chromatografu był podłączony komputer, który rejestrował przebieg analiz z wykorzystaniem pakietu Peak Simple.

W badaniach stosowano generator wyładowań koronowych, którego schemat blokowy przedstawiono na rysunku 2.

Generator był pozbawiony wad typowych dla generatorów szczelinowo-iskrowych. W prezentowanym układzie ge-

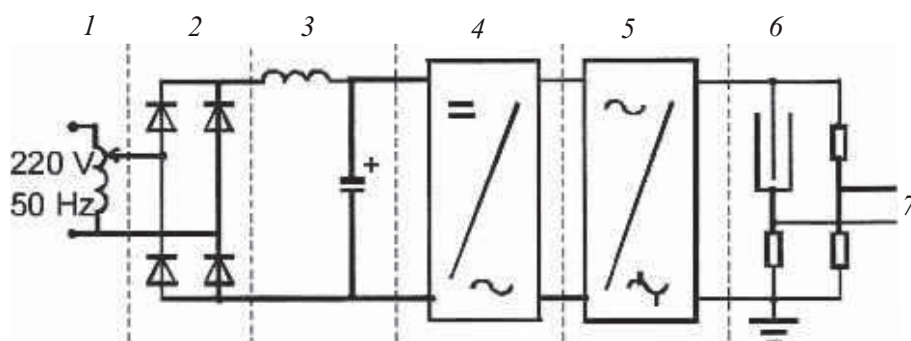
neratora stałe napięcie spolaryzowane zostało zastąpione przez zmienne napięcie o częstotliwości ok. 10 kHz i wysokim przyroście impulsu napięcia koronowego  $du/dt$ . Głównym zadaniem impulsu napięcia jest generowanie wyładowań koronowych w reaktorze i produkcja strumienia elektronów o energii niezbędnej do zapoczątkowania pożądanej reakcji chemicznej. Generator nie posiadał ruchomych części mechanicznych, dzięki czemu charakteryzował się wysoką sprawnością. W testach, straty energii w generatorze nigdy nie przekraczały 3% przetworzonej energii. W niektórych warunkach sprawność była bliska 98%. Było to możliwe dzięki zastosowaniu elektroenergetycznych zasilaczy nowej generacji oraz przez odpowiedni dobór parametrów  $R, L, C$  układu.

Generator charakteryzowały następujące parametry:  $U_{max}$  – maksymalne napięcie wyjściowe – 15 kV,  $P_{max}$  – maksymalna moc wyjściowa – 500 W,  $T_{pol}$  – okres napięcia polaryzacji – 150 ms,  $T_{ik}$  – czas trwania impulsu koronującego – 2,5 ms. Obwód kontrolny stosowanego generatora wyładowań koronowych zapewniał możliwość regulacji impulsu napięcia oraz częstotliwości prądu. Dokonywało się tego za pomocą dwunastopiętrowych potencjometrów. Można było zatem zmieniać skokowo napięcie oraz częstotliwość w przedziale od 1 do 12, co 1, przy czym skala ta jest skalą umowną, ale każdemu położeniu potencjometrów odpowiadała określona wartość napięcia i częstotliwości. Odpowiednia kombinacja ustawień obu potencjometrów decydowała o mocy zasilania reaktora.

W tabeli 1 zestawiono wartości mocy zasilania reaktora dla różnych położenia potencjometrów regulacji napięcia i częstotliwości.

Badania przebiegu destrukcji izobutyloaminy i 2,5-dimetylotiofenu pod wpływem wyładowań koronowych wykonano w reaktorze o podobnej konstrukcji, różniącym się jedynie kształtem elektrody wysokonapięciowej.

Reaktor z był budowany z dwóch koncentrycznych rur – z zewnętrznej szklanej o długości  $L=0,30 \text{ m}$ , średnicy wewnętrznej  $d_w = 0,024 \text{ m}$  i grubości ścianki 0,002 m oraz wewnętrznej kwarcowej o długości  $L=0,30 \text{ m}$ , średnicy zewnętrznej  $d_z = 0,018 \text{ m}$  i grubości ścianki 0,002 m. Obie rury były centrycznie umocowane w głowicach teflonowych, zaopatrzonych w króćce wlotu i wylotu gazów.



Rys. 2. Schemat blokowy układu generatora wyładowań koronowych

1 - źródło zasilania, 2 - prostownik diodowy, 3 - filtr, 4 - generator polaryzujący, 5 - generator koronowy, 6 - reaktor chemiczny, 7 - oscyloskop

Tab. 1. Zależność mocy reaktora od ustawień potencjometrów regulacji napięcia i częstotliwości generatora

Ustawienie potencjom. regulacji napięcia	Ustawienie potencjometru regulacji częstotliwości											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	3,21 kHz	3,42 kHz	3,66 kHz	3,92 kHz	4,24 kHz	4,60 kHz	5,04 kHz	5,57 kHz	6,25 kHz	7,07 kHz	8,16 kHz	9,65 kHz
Moc, W												
1 (12,2 kV)	33,0	35,5	38,0	40,0	41,4	43,0	46,0	53,5	62,5	71,5	81,5	93,5
2 (12,2 kV)	34,5	36,5	39,0	41,0	41,5	43,0	47,5	55,5	64,0	73,0	82,0	95,0
3 (12,2 kV)	35,5	37,5	39,0	40,2	41,5	45,5	51,5	58,5	67,0	75,0	84,0	96,0
4 (12,3 kV)	36,5	37,0	39,0	40,0	42,5	47,4	53,0	59,0	66,5	74,0	82,5	95,0
5 (12,4 kV)	36,5	37,5	40,8	44,5	48,2	51,8	54,0	56,0	66,5	77,5	90,0	105,0
6 (12,5 kV)	37,2	38,2	41,5	45,2	50,0	53,0	55,0	57,0	68,0	79,0	91,0	105,0
7 (12,5 kV)	37,0	39,0	42,5	46,0	50,0	53,5	54,9	58,0	69,5	79,5	93,0	106,0
8 (12,6 kV)	38,0	40,5	44,0	47,1	51,0	53,0	55,0	59,0	71,0	81,0	92,5	105,0
9 (12,6 kV)	39,0	41,5	44,2	47,5	50,0	52,0	54,0	60,5	72,5	82,5	94,0	107,0
10 (12,7 kV)	37,8	39,9	42,5	45,1	49,0	51,9	55,0	63,0	73,0	83,0	93,0	106,0
11 (12,9 kV)	40,2	43,0	45,8	47,8	49,0	50,8	57,0	60,5	73,1	82,4	91,6	106,0
12 (13,0 kV)	41,8	43,8	45,0	45,8	50,0	55,0	60,8	68,0	75,6	82,2	91,6	104,0

Elektrodą zewnętrzną (uziemiającą) była spirala o skoku zwoju około 0,01 m umieszczona na całej długości reaktora wewnątrz zewnętrznej rury szklanej, natomiast elektrodą wewnętrzną (wysokonapięciową), w próbach z izobutyloaminą była taka sama spirala umieszczona także na całej długości reaktora w wewnętrznej rurze kwarcowej. Obie elektrody były wykonane z drutu o średnicy 0,001 m ze stali nierdzewnej. W badaniach rozkładu 2,5-dimetylotiofenu elektrodą wewnętrzną reaktora była natomiast szczotka stalowa umieszczona w rurze wewnętrznej, również na całej długości reaktora. W obu wypadkach takie ukształtowanie i rozmieszczenie elektrod zapewniało wysoką jednorodność pola elektrycznego wzdłuż całej długości reaktora. Dzięki przejrzystości szklanej rury można było zaobserwować efekt świecenia, który towarzyszy wyładowaniu koronowemu.

Zanieczyszczone powietrze przepływało tylko w przestrzeni międzyrurowej i zostawało poddawane działaniu wyładowania koronowego, w którego wyniku następowała jonizacja gazu, tworzenie ozonu i jednocześnie zachodziła destrukcja zanieczyszczeń.

W badaniach nad rozkładem pirydyny użyto reaktora o innej konstrukcji. Był on zbudowany z jednej rury kwarcowej o średnicy zewnętrznej  $d_z = 0,0288$  m, średnicy wewnętrznej  $d_w = 0,0256$  m i długości  $L = 0,33$  m. Wewnątrz rury szklanej została centrycznie umieszczona elektroda wysokonapięciowa o długości  $L_{el} = 0,12$  m, średnicy  $d_{el} = 0,014$  m i przestrzeni swobodnej  $\varepsilon = 0,5$ . Elektrode uziemiającą stanowiła taśma miedziana o wysokości  $h = 0,04$  m, nawinięta na zewnętrzną ściankę rury kwarcowej. Elektrody te były umieszczone w dolnej części reaktora, natomiast część górną stanowiła wolna przestrzeń. Rura była centrycznie umocowana w głowicach teflonowych, zaopatrzonych w króćce wlotu i wylotu gazów. W tej wersji reaktora zanieczyszczone powietrze wpływało do wnętrza reaktora, gdzie było poddawane działaniu wyładowania koronowego. W strefie wyładowań następowała jonizacja

gazu, tworzenie ozonu i jednocześnie zachodziła destrukcja zanieczyszczenia. Ze strefy reakcji gaz przemieszczał się do przestrzeni swobodnej i następnie opuszczał reaktor.

Jako miarę skuteczności pracy układu generator–reaktor przyjęto stopień przemiany modelowego zanieczyszczenia definiowany następująco:

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} 100\% \quad (1)$$

gdzie:

$\alpha$  – stopień destrukcji zanieczyszczenia, %

$c_0$  – stężenie początkowe domieszki,  $g/m^3$

$c$  – stężenie końcowe domieszki,  $g/m^3$

Stężenie domieszki przed i po reakcji wyznaczano chromatograficznie po schłodzeniu strumienia gazów wylotowych do temperatury otoczenia. Wynikająca z przebiegu reakcji zmiana objętościowego przepływu gazów w badanych zakresach stężeń zanieczyszczeń wynosiła maksymalnie ok. 0,4%, co uzasadniało zastosowanie powyższego równania.

Badania skuteczności działania stosowanego układu generator–reaktor koronowy w procesie destrukcyjnego utleniania izobutyloaminy i 2,5-dimetylotiofenu wykonano przy stałym objętościowym natężeniu przepływu gazów wynoszącym  $0,2$   $m^3/h$  ( $5,56 \cdot 10^{-5}$   $m^3/s$ ; w przeliczeniu na objętość czynną reaktora odpowiada to obciążeniu reaktora gazami równemu  $0,735$   $m^3/m^3 \cdot s$ ). W pomiarach destrukcji izobutyloaminy stosowano moc zasilania reaktora z zakresu 33–107 W, a w próbach dla 2,5-dimetylotiofenu w przedziale 33–96 W. Stężenie początkowe izobutyloaminy w strumieniu gazów zmieniano w przedziale  $0,78$ – $12,39$   $g/m^3$ , natomiast 2,5-dimetylotiofenu w zakresie  $0,91$ – $4,42$   $g/m^3$ . Objętość czynna reaktora wynosiła  $7,56 \cdot 10^{-5}$   $m^3$ , a obliczony czas przebywania gazów w reaktorze był równy  $1,068$  s. W badaniach destrukcji pirydyny stosowano niższy przepływ objętościowy gazów równy

0,03 m<sup>3</sup>/h (8,33•10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/s; w przeliczeniu na objętość czynną reaktora odpowiada to obciążeniu reaktora gazami równemu 0,052 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>•s). Moc zasilania reaktora była zmieniana w zakresie 33–105 W. Stężenie początkowe pirydyny było w przedziale 0,73–5,89 g/m<sup>3</sup>. Przy zastosowanej konstrukcji reaktora jego objętość czynna wynosiła 1,61•10<sup>-4</sup>m<sup>3</sup>. Czas przebywania strumienia gazów w reaktorze był znacznie dłuższy, równy 19,33 s.

## Wyniki badań

Badania procesu destrukcyjnego utleniania modelowych związków azotoorganicznych tj. izopropylaminy i pirydyny oraz 2,5-dimetylotiofenu (modelowy związek siarkoorganiczny) w reaktorze koronowym wykonano w szerokim zakresie zmian parametrów procesu, tj. stężenia początkowego zanieczyszczeń w gazach oraz mocy zasilania reaktora, przy zachowaniu stałego objętościowego przepływu gazów. Ponieważ badania te miały charakter wstępny, nie prowadzono w czasie pomiarów dla pirydyny i 2,5-dimetylotiofenu pełnej analizy składu mieszaniny preakcyjnej, w której oprócz nieprzereagowanego modelowego zanieczyszczenia mogą znajdować się produkty jego niepełnego spalania oraz produkty wtórne. Będzie to przedmiotem kolejnych naszych prac z tego zakresu. Jedynie w badaniach destrukcji izobutyloaminy przeprowadzono częściową analizę produktów reakcji. Wykonano ją metodą GC/MS (chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometria masową) na aparacie Hewlett-Packard typ HP 6890 wyposażonym w detektor masowy HP 5973.

Wyniki pomiarów destrukcji modelowych domieszek przeanalizowano metodami statystycznymi. Stosowano program komputerowy Statistica 6.0. Pierwszym etapem było

wyznaczenie zależności stopnia destrukcji domieszki od mocy zasilania reaktora i stężenia początkowego domieszki w gazach, a drugim ustalenie równań w postaci szeregów, pozwalających obliczyć stopień destrukcji zanieczyszczenia przy określonych parametrach prowadzenia procesu.

### Destrukcyjne utlenianie izobutyloaminy

Uzyskaną zależność stopnia destrukcji izobutyloaminy od mocy zasilania reaktora i stężenia początkowego tej domieszki w gazach przedstawiono na rysunku 3.

Opracowanie matematyczne tych rezultatów prowadzi do równania opisującego stopień przemiany izobutyloaminy jako funkcję przyłożonej mocy  $P$  i stężenia początkowego zanieczyszczenia w strumieniu gazu  $c_0$ , w postaci:

$$\alpha = -10,2269 - 1,6779 \cdot c_0 + 1,3427 \cdot P + 0,0977 \cdot c_0^2 - 0,0074 \cdot c_0 \cdot P - 0,0079 \cdot P^2 \quad (2)$$

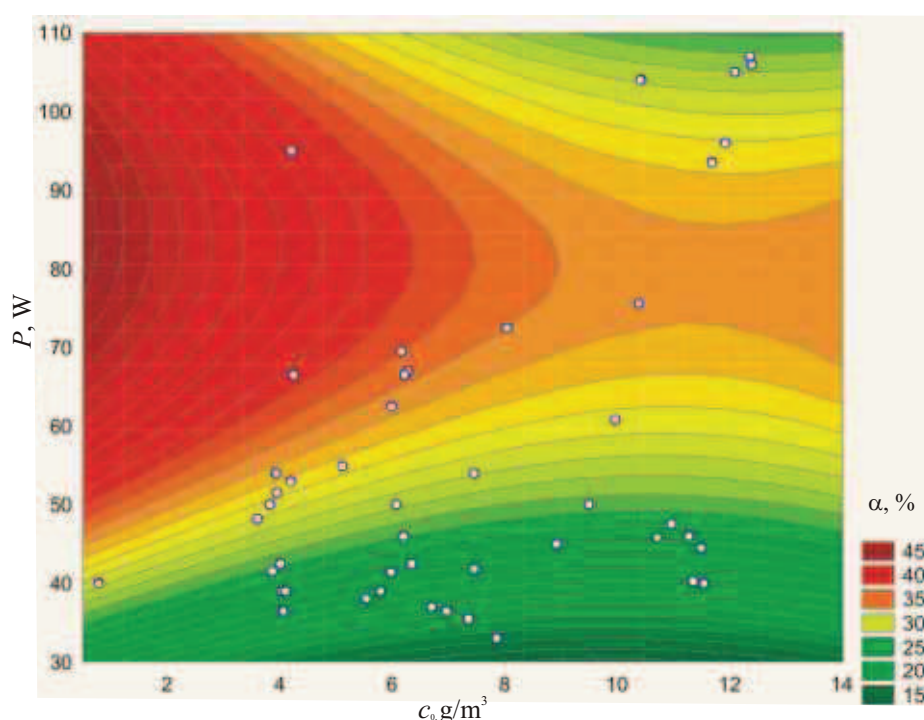
gdzie:

$\alpha$  – stopień destrukcji, %

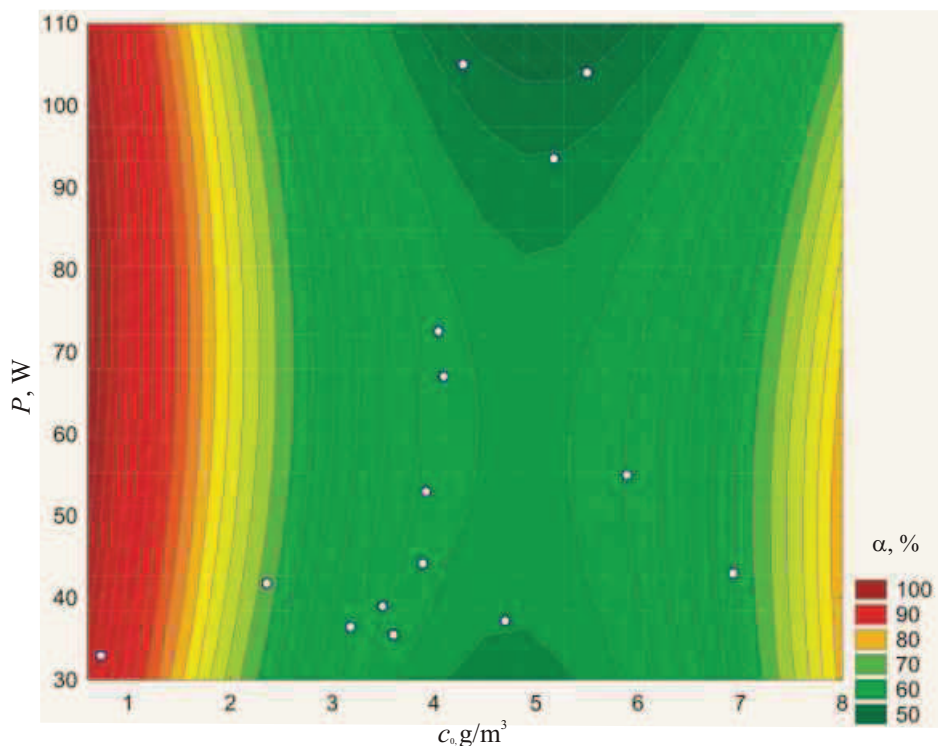
$c_0$  – stężenie początkowe domieszki w gazach, g/m<sup>3</sup>

$P$  – moc zasilania reaktora, W

W stosowanym układzie reaktor koronowy–generator maksymalny stopień destrukcji izobutyloaminy wynosił 42%. W czasie pomiarów zaobserwowano wykraplanie się par produktów reakcji na wewnętrznej ścianie zewnętrznej rury reaktora. Wyniki analiz i badań identyfikacyjnych wykazały w gazie odlotowym z reaktora obecność śladowych ilości następujących związków: 2-metylopropylamina, nityl kwasu 2-metylopropionowego, azotan izopropylu, 2-metylo-2-nitropropan, 2-metylo-N-(2-metylopropy-



Rys. 3. Zależność stopnia destrukcji izobutyloaminy od mocy zasilania reaktora i stężenia początkowego izobutyloaminy w oczyszczanych gazach



Rys. 4. Zależność stopnia destrukcji pirydyny od mocy zasilania reaktora i stężenia początkowego pirydyny w oczyszczanych gazach

lidieno)–amina, 2–etyloheksyloamina. Uzyskane rezultaty wskazują, że oprócz destrukcji izopropylaminy w reaktorze zachodzą reakcje wtórne, prowadzące do powstania bardzo wielu różnych związków organicznych zawierających w swej strukturze azot.

#### Destrukcyjne utlenianie pirydyny

Wyniki pomiarów destrukcyjnego utleniania pirydyny w reaktorze koronowym, w postaci zależności stopnia destrukcji tego zanieczyszczenia od mocy zasilania reaktora i stężenia początkowego pirydyny, przedstawiono na rysunku 4.

Otrzymane na podstawie opracowania matematycznego danych pomiarowych równanie  $\alpha = f(P, c_0)$  miało postać:

$$(3) \quad \alpha = 96,7958 - 22,3207 \cdot c_0 + 0,442 \cdot P + 2,4239 \cdot c_0^2 - 0,0221 \cdot c_0 \cdot P - 0,0028 \cdot P^2$$

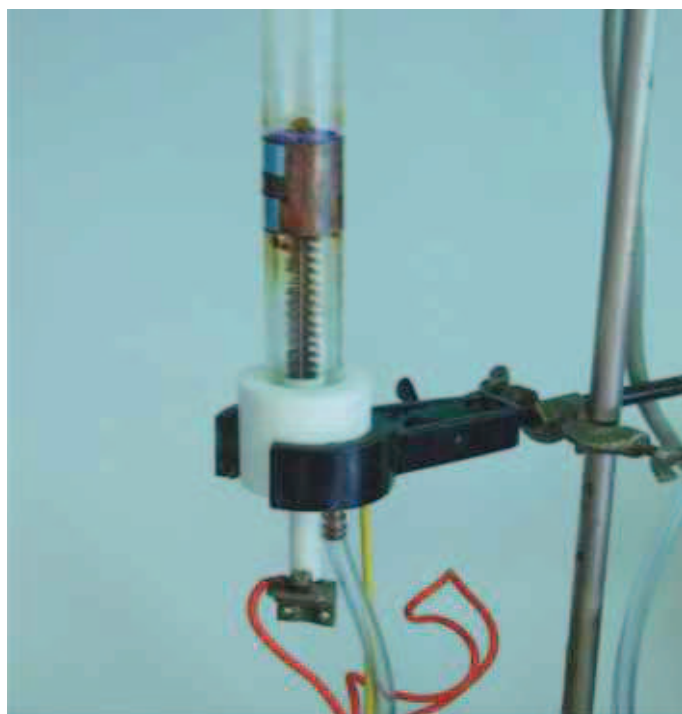
gdzie:

$\alpha$  – stopień destrukcji, %

$c_0$  – stężenie początkowe domieszki w gazach,  $g/m^3$

$P$  – moc zasilania reaktora, W

Z prezentowanej na rysunku zależności wynika, że pod wpływem wyładowań koronowych w reaktorze pirydyna ulega rozkładowi. W stosowanych warunkach prowadzenia procesu uzyskiwano stopnie destrukcji pirydyny w zakresie 32–93%. W trakcie prowadzenia pomiarów obserwowano odkładanie się na wewnętrznej ściance reaktora sadzy i substancji smolistych. Ilustrują to dobrze zdjęcia reaktora przed przystąpieniem do badań i po ich zakończeniu, przedstawione na rysunkach 5 i 6.



Rys. 5. Widok reaktora przed pomiarami

Wskazuje to na zbyt małe stężenie utleniaczy, tj. tlenu i ozonu, w strefie reakcji i wskutek tego niepełne spalanie pirydyny. Według danych literaturowych, głównym czynnikiem powodującym utlenienie związków cyklicznych w reaktorze koronowym jest ozon. Ponieważ ilość wytworzonego w reaktorze ozonu zależy od jego konstrukcji i mocy zasilania reaktora sugeruje to konieczność konty-



Rys. 6. Widok reaktora po pomiarach

nuowania prac w celu poprawienia efektywności tworzenia ozonu w zastosowanym w tych pomiarach układzie generator–reaktor koronowy.

#### Destrukcyjne utlenianie 2,5–dimetylotiofenu

Zależność stopnia destrukcji 2,5–dimetylotiofenu od parametrów procesu tj. stężenia początkowego domieszki i mocy zasilania reaktora przedstawiono na rysunku 7.

Uzyskane równanie opisujące stopień przemiany 2,5–dimetylotiofenu jako funkcję przyłożonej mocy  $P$  i stężenia początkowego zanieczyszczenia w strumieniu gazu  $c_0$  ma postać:

$$\alpha = 108,7706 - 2,957 \cdot c_0 - 0,2035 \cdot P + 0,636 \cdot c_0^2 - 0,0259 \cdot c_0 \cdot P + 0,0018 \cdot P^2 \quad (4)$$

gdzie:

$\alpha$  – stopień destrukcji, %

$c_0$  – stężenie początkowe domieszki w gazach,  $\text{g/m}^3$

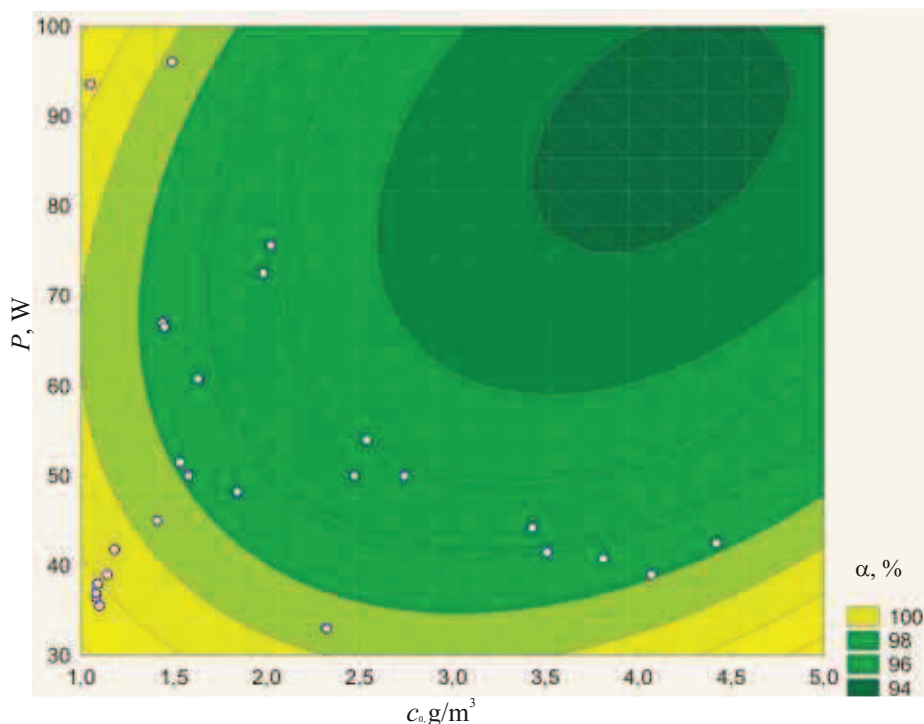
$P$  – moc zasilania reaktora, W

Przedstawione wyniki pomiarów wskazują, że usuwanie 2,5–dimetylotiofenu z zastosowaniem wyładowań koronowych jest metodą w pełni efektywną. Przy stosowanych stężeniach tego związku w powietrzu uzyskiwano wysokie stopnie jego destrukcji w zakresie 92–100%. W czasie prowadzenia procesu obserwowano także odkładanie się sadzy i substancji smolistych na wewnętrznej powierzchni zewnętrznej rury reaktora. Wskazywało to na niepełne spalanie tej domieszki w stosowanym w tych badaniach układzie generator–reaktor koronowy i na konieczność poprawienia jego sprawności.

#### Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski.

- Metoda destrukcyjnego utleniania lotnych związków azotoorganicznych i siarkoorganicznych zawartych w powietrzu i gazach odlotowych, w wyniku działania wyładowań koronowych wytwarzanych w reaktorze koronowym jest skuteczną metodą oczyszczania (de-



Rys. 7. Zależność stopnia destrukcji 2,5–dimetylotiofenu od mocy zasilania reaktora i stężenia początkowego 2,5–dimetylotiofenu w oczyszczanych gazach

zodoryzacji) powietrza i gazów od tego typu zanieczyszczeń.

- Zastosowanie tej metody, w badanych zakresach zmian stężeń domieszek i mocy zasilania reaktora, zapewniało wysoki stopień usunięcia z powietrza dwóch modelowych związków tj. pirydyny i 2,5-dimetylotiofenu, wynoszący odpowiednio do 93% dla pirydyny i do 100% dla 2,5-dimetylotiofenu. Jedynie w wypadku izobutyloaminy efektywność procesu była niższa i wynosiła do 42%. Uzyskiwany stopień destrukcji zanieczyszczenia zależał od mocy zasilania reaktora i stężenia domieszki w gazach.
- Destrukcyjne utlenianie tego typu połączeń w reaktorze koronowym może prowadzić do tworzenia się małych ilości produktów ich niepełnego spalania lub produktów wtórnych.
- Podczas spalania izobutyloaminy obserwowano wykraplanie się produktów reakcji na ściankach reaktora, a w strumieniu gazów poreakcyjnych stwierdzono obecność śladowych ilości kilku różnych związków organicznych zawierających azot.
- W czasie destrukcyjnego spalania związków cyklicznych z siarką lub azotem w strukturze (2,5-dimetylotiofen i pirydyna) na ściankach reaktora osadzały się substancje smoliste i sadza, produkty niepełnego spalania tych domieszek. Proces ten powinien być zatem realizowany w układzie generator-reaktor zapewniającym wysoką efektywność tworzenia ozonu.
- Należy podjąć dalsze badania tych procesów w celu uzyskania pełnego oczyszczenia gazów od tego typu związków, z wyeliminowaniem produktów wtórnych i produktów ich niepełnego spalania z gazów poreakcyjnych.

#### LITERATURA

- [1] Bursa S., Stanisz-Lewicka M., Kicińska M., Kośmider J.: Dezodoryzacja gazów i ścieków, cz. I, Dezodoryzacja na drodze ozonowania, Politechnika Szczecińska, Szczecin 1985
- [2] Westerlich S., Jagodziński T.S., Paterkowski W., Jagodzińska E., Kalisiak S.: Corona-discharge degradation of ill-smelling substances evolved from the production of phosphoric acid, *Polish Journal of Chemical Technology*, 7(4), 51–54, 2005.
- [3] Moretti E. C.: Solutions for Reducing Volatile Organics Compounds and Hazardous Air Pollutants, American Institute of Chemical Engineers, New York, NY, USA 2001
- [4] Spivey J. J.: Complete catalytic oxidation of volatile organics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26(11), 2165–2180, 1987
- [5] Noordally E., Richmond J. R., Tahir S. F.: Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation, *Catalysis Today*, 17(1), 359–366, 1993
- [6] Van der Vaart D. R., Vatvuk W. M., Wehe A.H.: Thermal and catalytic incinerators for the control of VOCs, *J. Air and Waste Manag. Assoc.*, 41(1), 92–98, 1991
- [7] Avgouropoulos G., Oikonomopoulos E., Kanistras D., Ioannides T.: Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, 62–69, 2006
- [8] Fatamura S., Zhang A., Einaga H., Kabashima H.: Involvement of catalysts materials in nonthermal plasma processing of hazardous air pollutants, *Catalysis Today*, 72(3), 259–265, 2002
- [9] Yan K., Hui H., Cui M., Miao J., Wu X., Bao C., Li R.: Catalyst Enhanced Oxidation of VOCs and Methane in Cold Plasma, *J. Electrostatics*, 44, 17–39, 1998
- [10] Francke K. H., Miessner H., Rudolph R.: Plasmacatalytic processes for environmental problems, *Catalysis Today*, 59(3), 411–416, 2000

- [11] Roland U., Holzer H., Kopinke T. D.: Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma, *Catalysis Today*, 73(3), 315–323, 2002
- [12] Subrahmanyam Ch., Renken A., Kiwi-Minsker L.: Catalytic abatement of volatile organic compounds assisted by non-thermal plasma. Part II. Optimized catalytic electrode and operating conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, 157–162, 2006
- [13] Okubo M., Kuroki T., Kametaka H., Yamamoto T.: Odor control using the AC barrier-type plasma reactors, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 37(5), 1447–1455, 2001
- [14] Mok Y. S., Ham S. W.: Modelling of pulsed corona discharge process for removal of nitric oxides and sulphur dioxide, *Chemical Engineering Journal*, 85, 87–97, 2002
- [15] Dinelli G., Civitano L., Rea M.: Industrial experiments on pulse corona simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from the flue gas, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 26(3), 535–541, 1990
- [16] Mizuno A., Clements J. S., Davis R. H.: A method for the removal of sulphur dioxide from exhaust gas Utilizing Streamer Corona for Electron Energization, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 22(3), 516–521, 1986
- [17] Kalisiak S., Paterkowski W.: Destrukcyjne utlenianie propanolu-2 w reaktorze koronowym, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 22, 493–503, 2001
- [18] Paterkowski W., Parus W.: Kinetyka destrukcyjnego utleniania n-butanolu w reaktorze koronowym, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, 24, 311–318, 2003
- [19] Kohno H., Berezina A., Chang J. S., Tamura M., Yamamoto T., Shibuya A., Honda S.: Destruction of Volatile Organics Compounds Used in a Semiconductor Industry by a Capillary Tube Discharge Reactor, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 34(5), 953–964, 1986
- [20] Yan K., Van Heesh E. J. M., Pemen, A. J. M., Huijbrechts P.A. H. J.: Elements of pulse corona induced non-thermal plasmas for pollution control and sustainable development, *J. Electrostatics*, 51–52, 218–224, 2001
- [21] Oda T., Yamashita R., Haga J., Takahashi T., Masuda S.: Decomposition of gaseous Organic Contaminants by surface discharge induced Plasma chemical processing – SPCP, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 32(1), 118–123, 1996
- [22] Faungnawakij K., Sano N., Yamamoto D., Kanki T., Charinpanitkul T., Tanthapanichakoon W.: Removal of acetaldehyde in air using a wetted-wall corona discharge reactor, *Chemical Engineering Journal*, 103, 115–122, 2004
- [23] Li D., Yakushiji D., Kanazawa S., Toshikazu Ohkubo T., Nomoto Y.: Decomposition of Toluene by Streamer Corona Discharge With Catalyst, *Journal of Electrostatics*, 55, 311–319, 2002
- [24] Zhang R., Yamamoto T., Bundy D. S.: Control of ammonia and odours in animals houses by Ferroelectric Plasma Reactor, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 32(1), 113–117, 1996
- [25] Sano N., Nagamoto T., Tamon H., Suzuki T., Okazaki M.: Removal of Acetaldehyde and Skatole in Gas by a Corona – Discharge, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3783–3791, 1997
- [26] Helfritsch D. J.: Pulsed Corona Discharge for Hydrogen Sulfide decomposition, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 29(5), 882–886, 1993

## Kalendarium ekologia

### LIPIEC

- 11 lipca **Światowy Dzień Ludnościowy**

### WRZESIEŃ - miesiącem miodu

- 16 września Międzynarodowy Dzień Ochrony Warstwy Ozonowej
- 18 września Międzynarodowy Dzień Geologa
- 18 września Międzynarodowy Dzień Turystyki
- 19 września Dzień Dzikiej Fauny, Flory i Naturalnych Siedlisk
- 16–22 września Europejski Tydzień Zrównoważonego Transportu
- 22 września Europejski Dzień Bez Samochodu
- 23 września Pierwszy Dzień Jesieni
- 24 września Sprzątanie Świata
- 26 września Europejski Dzień Ptaków
- 27 września Światowy Dzień Turystyki
- 28 września Dzień Morza