

Andrzej Krupa, Anatol Jaworek, Tadeusz Czech

Rozkład zanieczyszczeń gazowych za pomocą wyładowania wstecznego

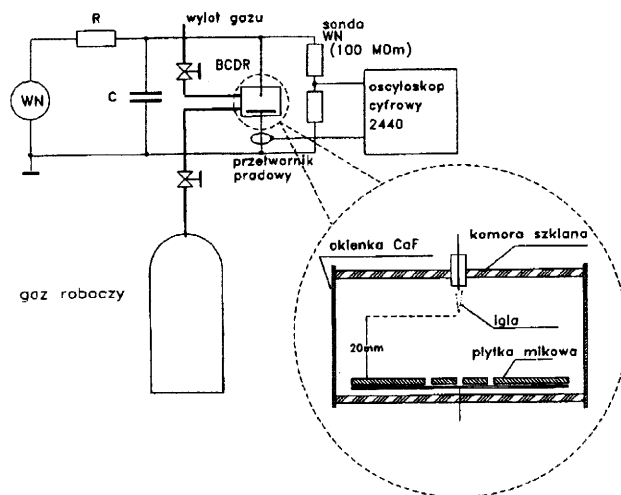
Wyładowanie wsteczne, nazywane także wyładowaniem typu *back-corona*, jest generowane wówczas, gdy elektrodę bierną pokrywa porowata warstwa dielektryczna o przewodności skrośnej mniejszej od 10^{-10} S/m [1]. Wyładowanie tego typu może być również wygenerowane jeżeli w jednolitym materiale dielektrycznym wykonane zostaną niewielkie otwory. Wyładowanie wsteczne może wystąpić w odpylaczach elektrostatycznych [2–5] lub urządzeniach do elektrostatycznego nanoszenia powłok [6,7]. Jest ono zjawiskiem niekorzystnym, obniżającym efektywność obu procesów. Jednakże wyładowanie wsteczne, podobnie jak inne typy wyładowań elektrycznych, może być wykorzystane w różnych procesach technologicznych, np. w chemii zimnoplazmowej lub w technikach ochrony powietrza do usuwania szkodliwych zanieczyszczeń gazowych.

Spśród znanych źródeł plazmy niskotemperaturowej, do oczyszczania gazów odlotowych wykorzystywane były dotychczas wyładowania koronowe stałonapięciowe lub impulsowe, wyładowania wielkiej częstotliwości, wyładowania w złożach ferroelektrycznych lub wiązki wolnych elektronów [8]. W metodach plazmowych do generacji wolnych rodników, powodujących rozkład gazów szkodliwych na cząsteczki gazów elementarnych, wykorzystuje się zderzenia szybkich elektronów z cząsteczkami gazów. Jako źródło plazmy do oczyszczania gazów odlotowych może być także wykorzystane wyładowanie wsteczne. Wyładowanie wsteczne wydaje się być obiecującym źródłem plazmy, ze względu na większą częstość generowania strimerów, zarówno z elektrody koronującej, jak i z kraterów w elektrodzie biernej. Dzięki temu przekazywanie energii do obszaru wyładowania jest bardziej efektywne.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych rozkładu węglowodorów i tlenków azotu w wyładowaniu wstecznym o polaryzacji dodatniej i ujemnej. Wyniki badań porównane zostały z danymi uzyskanymi dla stałonapięciowego wyładowania koronowego dodatniego w tej samej komorze i dla tego samego układu elektrod.

Stanowisko badawcze

Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 1. Wyładowanie wsteczne generowane było pomiędzy igłą ze stali nierdzewnej a płytką o wymiarach 20×30 mm, również ze stali nierdzewnej. Odległość pomiędzy elektrodami wynosiła 20 mm. Płyta stalowa pokryta została płytką mikiową o grubości 80 µm, w której wykonano 7 otworów o śred-



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego

nicy około 200 µm. Jeden otwór znajdował się w osi igły, a sześć pozostałych było rozłożonych równomiernie na okręgu o promieniu 2 mm. Elektroda wyładowcza zasilana była ze źródła wysokiego napięcia przez rezystor ($R=13,6$ MΩ). Napięcie zasilania zostało ustawione w taki sposób, aby uzyskać pożądany typ wyładowania. Reakcje plazmowe przeprowadzane były w komorze szklanej o objętości 156 cm³. Wyładowanie generowane było w temperaturze otoczenia i przy ciśnieniu zbliżonym do ciśnienia atmosferycznego oraz w warunkach stacjonarnych, tzn. bez wymuszonego przepływu gazu. Wyładowanie koronowe strimerowe generowane było w tej samej komorze i dla tej samej konfiguracji elektrod, lecz po usunięciu płytki mikiowej pokrywającej elektrodę bierną.

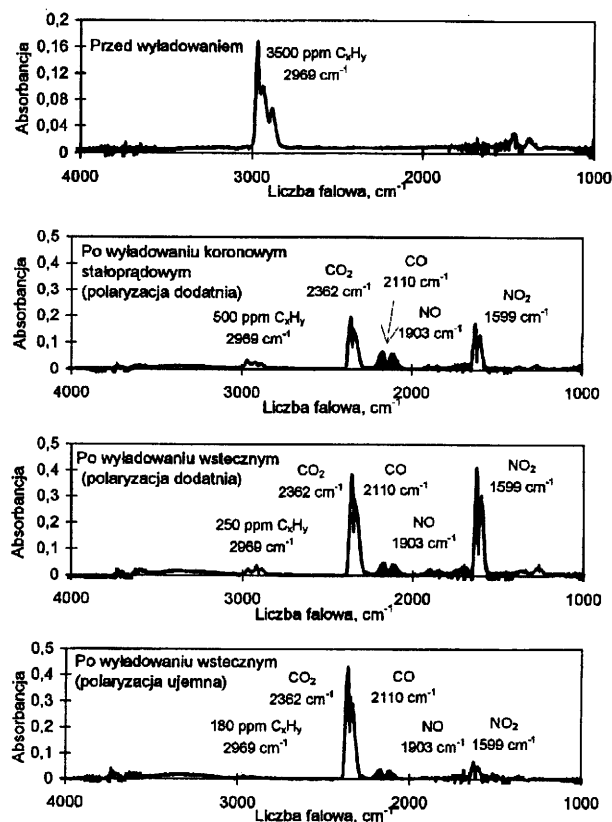
Próbki gazu przed i po wyładowaniu analizowano za pomocą spektrometru fourierowskiego w podczerwieni PERKIN-ELMER 16PC-FTIR, w zakresie liczb falowych 1000–4400 cm⁻¹, z rozdzielczością 2 cm⁻¹. Przebiegi napięciowe mierzono za pośrednictwem sondy wysokonapięciowej TEKTRONIX P6015A, a impulsy prądowe, generowane przez wyładowania, za pomocą przetwornika prądowego PEARSON 2878. Oba przebiegi rejestrowane były za pomocą oscyloskopu cyfrowego TEKTRONIX 2440.

Wyniki badań

Rozkład węglowodorów

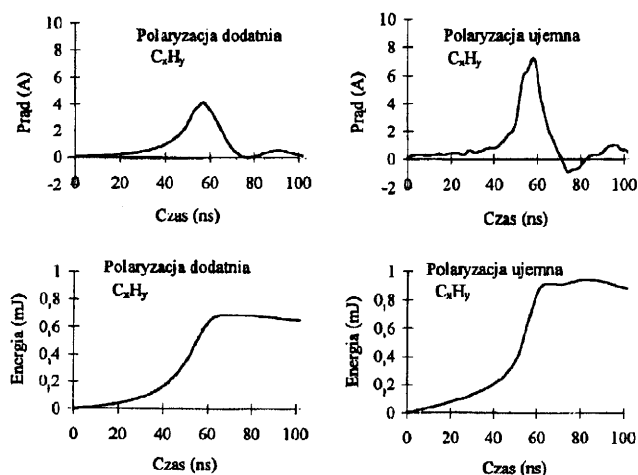
Mieszaninę węglowodorów wytworzono odparowując benzynę ekstrakcyjną, której głównymi składnikami były n-heksan (38% mas.), metylocyklopentan (13% mas.), cyklohexan

(10% mas.), 3-metylopentan (10% mas.) i 2-metylopentan (5% mas.). Widma absorpcyjne w podczerwieni dla mieszanin gazowych przed i po reakcji przeprowadzanej w różnych typach wyładowań w czasie 60 s przedstawiono na rysunku 2. Liczba falowa 2969 cm^{-1} odpowiadała węglowodorom, a liczby falowe 2362 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} , 1599 cm^{-1} , 1903 cm^{-1} i 2237 cm^{-1} produktom reakcji, tj. CO_2 , CO , NO_2 , NO i N_2O .



Rys. 2. Widma absorpcyjne mieszanin gazowych przed rozkładem i po oddziaływaniu wyładowań w czasie 60 s

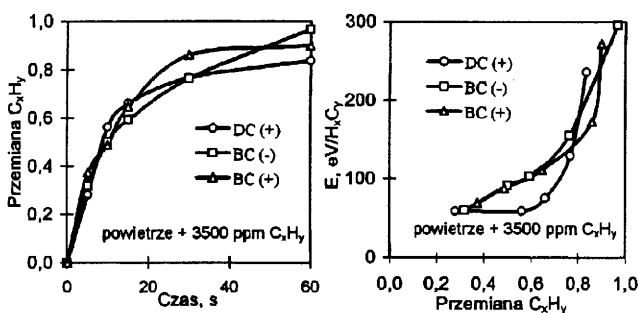
Przebiegi czasowe impulsów prądowych generowanych w wyładowaniu wstecznym w mieszaninie węglowodorów oraz energii dostarczonej do wyładowania przez pojedynczy impuls prądowy przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Przebiegi czasowe impulsów prądowych generowanych w wyładowaniu wstecznym w mieszaninie węglowodorów oraz energia pojedynczego impulsu

Stabilne wyładowanie wsteczne dla polaryzacji dodatniej generowane było przy napięciu 14 kV, a dla polaryzacji ujemnej przy napięciu 13 kV. Dla porównania, stabilne wyładowanie strimerowe prądu stałego generowane było przy napięciu około 22 kV. Szerokość połówkowa impulsów prądowych mieściła się w granicach 13–17 ns dla wszystkich typów wyładowań. W wyniku działania wyładowań elektrycznych na mieszaninę węglowodorów otrzymuje się różne produkty, w zależności od fazy procesu, jednak tylko stężenia końcowych produktów reakcji mogły być mierzone w przeprowadzonych badaniach.

Zmiany sumarycznego stężenia węglowodorów dla różnych czasów wyładowań oraz średnią wartość energii wyładowania, przypadającą na rozkład jednej cząsteczki węglowodorów, w zależności od stopnia konwersji, przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Zależności przemiany węglowodorów od czasu wyładowania oraz wydatku energetycznego od stopnia przemiany

Energia niezbędna do rozkładu jednej cząsteczki węglowodorów wynosiła początkowo około 50–60 eV i rosła wraz ze wzrostem wymaganej konwersji, co wyjaśnić można zmniejszaniem się stężenia węglowodorów w miarę ich rozkładu i większymi stratami energii.

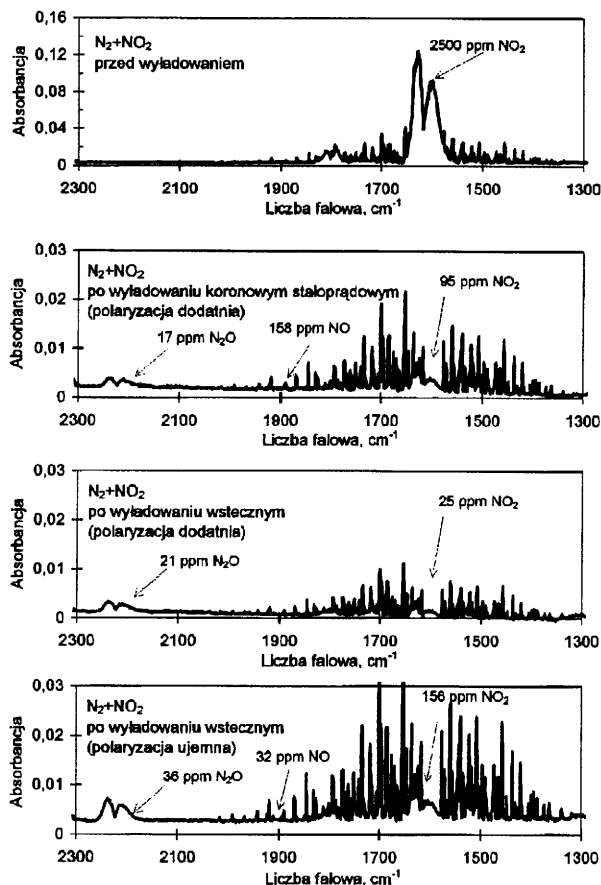
Z otrzymanych rezultatów wynika, że proces rozkładu węglowodorów przebiegał z podobną prędkością dla wszystkich badanych typów wyładowań, jednakże przy dłuższych czasach reakcji wyładowanie korony wstecznej było efektywniejsze od wyładowania koronowego prądu stałego. Ponadto ustalono, że dla ujemnej polaryzacji wyładowania mniejsza jest produkcja NO_x i CO .

Wartość wydatku energetycznego w plazmie wyładowania elektrycznego (*barrier discharge*), niezbędną do 100% rozkładu CH_4 , określa się na 100–200 eV/ CH_4 [9]. Należy zwrócić uwagę, że wydatek energetyczny zależy od stężenia O_2 w mieszaninie gazowej w taki sposób, że im więcej jest tlenu w mieszaninie tym mniej energii trzeba dostarczyć do przemiany węglowodorów.

Zaobserwowano, że przy stałym napięciu zasilania, wraz ze zmianą składu mieszaniny gazowej, spowodowaną rozkładem węglowodorów, zmieniał się typ generowanego w niej wyładowania. Jeśli węglowodory zostały rozłożone w wyładowaniu o polaryzacji dodatniej, to wyładowanie strimerowe przechodziło w bezimpulsowe wyładowanie jarzeniowe ze słabo świejącymi kraterami w płytce mikowej. Przy polaryzacji ujemnej wyładowanie rozpoczynało się jako wyładowanie łukowe, które w miarę rozkładu węglowodorów przechodziło w wyładowanie strimerowe i w końcowej fazie w wyładowanie jarzeniowe.

Rozkład tlenków azotu

Badania rozkładu tlenków azotu przeprowadzone zostały w beztlenowej mieszaninie N_2+NO_2 , przy czym początkowe stężenie NO_2 wynosiło około 2500 ppm. W wyładowaniach elektrycznych tlenek azotu zawarty w beztlenowej mieszaninie N_2+NO_2 uległ rozkładowi, w wyniku czego otrzymano cząsteczkowy tlen i azot, tlenek azotu, podtlenek azotu oraz nierozłożony dwutlenek azotu. Związkom tym odpowiadały piki w widmie absorbcyjnym w podczerwieni o liczbach falowych 1903 cm^{-1} (NO), 2237 cm^{-1} (N_2O) i 1599 cm^{-1} (NO_2). Przykładowe widma absorpcyjne dla produktów rozkładu przedstawiono na rysunku 5.



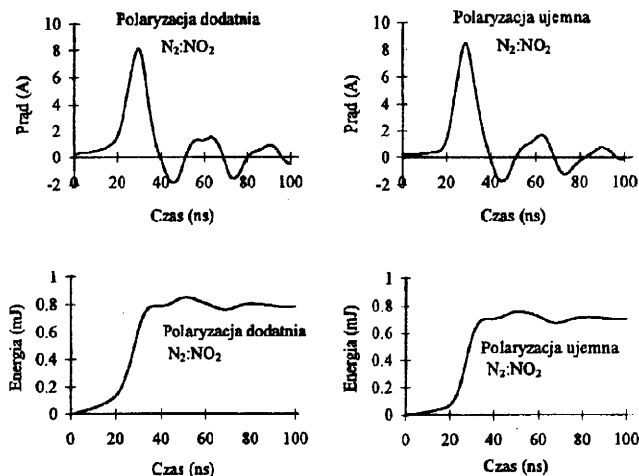
Rys. 5. Widma absorpcyjne mieszanin N_2+NO_2 przed rozkładem i po oddziaływaniu wyładowań w czasie 60 s

Przebiegi czasowe impulsów prądowych generowanych w wyładowaniu wstecznym w mieszaninie N_2+NO_2 oraz energii pojedynczego impulsu przedstawiono na rysunku 6.

Stabilne wyładowanie wsteczne dla polaryzacji dodatniej generowane było przy napięciu 12 kV, a dla polaryzacji ujemnej przy napięciu 10,5 kV, przy czym stabilne wyładowanie strimerowe prądu stałego powstawało przy napięciu około 15 kV. Czas trwania impulsów prądowych, mierzony w połowie amplitudy, mieścił się w granicach 10÷11 ns dla wszystkich typów wyładowań.

Na rysunku 7 przedstawiono zmiany stężenia tlenków azotu w zależności od czasu trwania wyładowania oraz średnią energię wyładowania przypadającą na rozkład pojedynczej cząsteczki NO_2 .

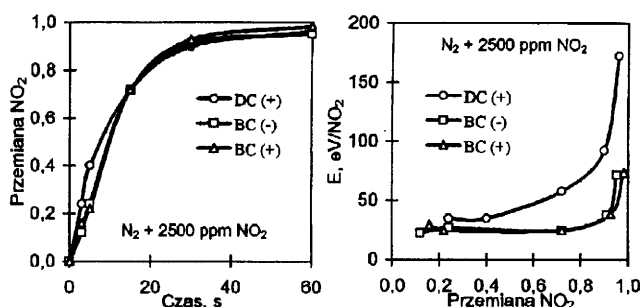
Energia niezbędna do rozkładu jednej cząsteczki tlenku azotu wynosiła początkowo około 30÷40 eV i wzrastała wraz ze stopniem wymaganej konwersji, co wyjaśnić można



Rys. 6. Przebiegi impulsów prądowych generowanych w wyładowaniu wstecznym w mieszaninie N_2+NO_2 oraz energia pojedynczego impulsu

zmniejszaniem się stężenia tlenków azotu w miarę ich rozkładu. Przyrost wydatkowanej energii był wolniejszy dla wyładowań wstecznych i utrzymywał się na stałym poziomie, aż do konwersji dochodzącej do 90%. Z otrzymanych rezultatów wynika, że prędkości reakcji dla wszystkich badanych typów wyładowań były zbliżone, oraz że rozkład tlenków azotu za pomocą korony wstecznej był efektywniejszy niż za pomocą wyładowania koronowego prądu stałego.

W odróżnieniu od korony wstecznej, dla której stężenie NO zmniejszyło się do kilkunastu ppm po czasie reakcji 60 s, w wyładowaniu strimerowym prądu stałego zawartość NO utrzymywała się na stałym poziomie około 200 ppm, po tym samym czasie reakcji. Ponadto ustalono, że dla ujemnej polaryzacji wyładowania wstecznego produkcja NO_x była mniejsza.



Rys. 7. Zależności przemiany tlenków azotu w mieszaninie N_2+NO_2 od czasu wyładowania oraz wydatku energetycznego od stopnia przemiany

Podobnie jak w przypadku wyładowań w węglowodorach, również w tlenkach azotu zaobserwowano zmianę typu wyładowania w miarę zmiany składu mieszaniny gazowej. Wyładowanie wsteczne strimerowe przechodziło w wyładowanie jarzeniowe po całkowitym rozkładzie NO_2 , natomiast strimery w normalnym wyładowaniu koronowym prądu stałego zmieniały się w wyładowanie łukowe.

Wnioski

◆ Przeprowadzone badania wykazały przydatność wyładowania wstecznego do oczyszczania gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Badania przeprowadzono dokonując rozkładu węglowodorów otrzymanych z odparowania benzy-

ny ekstrakcyjnej w powietrzu jako gazie nośnym oraz rozkładu tlenków azotu w mieszaninie beztlenowej N_2+NO_2 . W wyniku oddziaływania wyładowaniami elektrycznymi węglowodory rozłożone zostały do CO_2 , CO i H_2O . Wśród produktów reakcji wykryto również N_2O , NO i NO_2 . W wyniku rozkładu tlenków azotu z pierwotnej mieszaniny N_2+NO_2 otrzymano cząsteczkowy tlen i azot oraz N_2O i NO , jako produkty rozkładu.

♦ W obu typach wyładowań wstecznych rozkład zanieczyszczeń gazowych przebiegał z podobną prędkością jak w wyładowaniu strimerowym stałonapięciowym. Jednakże wyładowanie koronowe wsteczne okazało się bardziej efektywne energetycznie, przy tym samym stopniu konwersji. Efektywność rozkładu zanieczyszczeń gazowych zależała także od polaryzacji elektrody wyładowczej. Rozkład węglowodorów następował nieco szybciej przy ujemnej polaryzacji elektrody wyładowczej wyładowania wstecznego. Generowane były również mniejsze ilości tlenków węgla i tlenków azotu. Polaryzacja dodatnia elektrody wyładowczej była bardziej efektywna w przypadku rozkładu tlenków azotu.

♦ Dodatkową zaletą wyładowania wstecznego, w porównaniu z normalnym wyładowaniem koronowym jest to, że jest ono generowane przy znacznie niższym napięciu niż zwykle wyładowanie koronowe, dla tego samego obwodu elektrycznego.

LITERATURA

1. J. H. WHITE: Industrial Electrostatic Precipitation. Addison-Wesley, 1963
2. S. MASUDA, A. MIZUNO: Light measurements of back discharge. Journal of Electrostatics, 1976/1977, 2, pp. 375–96.
3. S. MASUDA, A. MIZUNO: Initiation condition and mode of back discharge. Journal of Electrostatics, 1977/1978, 4, 35–52.
4. S. MASUDA, A. MIZUNO: Flashover measurements of back discharge. Journal of Electrostatics, 1978, 5, 215–31.
5. S. MASUDA, A. MIZUNO, M. AKIMOTO: Effects of gas composition on sparking characteristics of back-discharge. Preliminary Study. Journal of Electrostatics, 6, 1979, 333–47.
6. J. A. CROSS: An analysis of the current in a point-to-plane corona discharge and the effect of a back-ionizing layer on the plane. Journal Phys., D: Appl. Phys., 1985, 18, 2463–71.
7. J. A. CROSS: Back ionization in a negative point-to-plane corona discharge. Journal of Electrostatics, 1986, 18, 327–44.
8. J. S. CHANG: Energetic electron induced plasma processes for reduction of acid and greenhouse gases in combustion flue gas. NATO ASI Series, Vol. G 34, Part A, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1993.
9. M. A. TAS: Plasma-induced catalysis, a feasibility study and fundamentals. University of Technology, Eindhoven 1995, 43.

Degradation of Gaseous Pollutants by Back-Corona Discharge

Back-corona discharge was successfully applied as a plasma source for the degradation of gaseous pollutants, e.g. nitrogen oxides or hydrocarbons. Experiments were carried out for both positive and negative polarities of the active electrode. Discharges were generated at ambient temperature and near ambient pressure under stationary conditions. The experiments involved liquid hydrocarbon vapours and an oxygen-free NO_2+N_2 mixture. Hydrocarbons of initial concentrations amounting to 3,500 ppm, treated by electrical discharge, were degraded to CO_2 , CO and H_2O . The reaction products also included N_2O , NO and NO_2 . Nitrogen oxide (with an initial concentration of 2,500 ppm) was degraded to NO_2 , NO , N_2O , molecular oxygen and nitrogen.

Experimental results showed that in both types of back-corona discharge, gaseous pollutants were degraded at a rate which was similar to the one when a DC streamer corona discharge was involved. But it was also found that back-corona discharge might be even more effective (in terms of energy) at the same degree of conversion. The study also revealed that (1) the production of NO_x and CO during degradation of hydrocarbons was lower for negative than for positive polarity, and (2) the decomposition of nitrogen oxide was more efficient when back-corona discharge than when positive DC streamer corona discharge was involved.