

УДК 537.52; 533.9

ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ СРЕДАХ В ПЛАЗМЕ СВЧ-РАЗРЯДА

Жерлицын Алексей Григорьевич,

канд. тех. наук, инженер-проектировщик 2 категории лаборатории
№ 42 Физико-технического института ТПУ, Россия, 634050, г. Томск,
пр. Ленина, д. 30. E-mail: zherl@tpu.ru

Шиян Владимир Петрович,

канд. физ.-мат. наук, инженер проектировщик 2 категории лаборатории
№ 42 Физико-технического института ТПУ, Россия, 634050, г. Томск,
пр. Ленина, д. 30. E-mail: schijan@tpu.ru.

Шиян Людмила Николаевна,

канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии
Института физики высоких технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск,
пр. Ленина, д. 30. E-mail: lshiyana@rambler.ru

Магомадова Сета Османовна,

магистрант кафедры общей и неорганической химии Института физики
высоких технологий ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30.
E-mail: valishevskaya_s@mail.ru.

Представлены результаты экспериментального исследования деструкции органических соединений в газовых и жидких средах с использованием плазмы СВЧ-разряда атмосферного давления. Разработан СВЧ-плазмотрон волноводного типа на частоте 2,45 ГГц, мощностью до 3 кВт, используемый в качестве источника плазмы разряда. В качестве газовой среды использовался углеводородный газ, жидкой средой были водные растворы метиленового голубого и более сложные органические соединения в виде гуминовых веществ. Исследования выполнены для продвижения разработанного плазмотрона в технологиях утилизации отходов, очистки жидких сред от вредных веществ, получении новых материалов и модификации поверхности материалов.

Цель работы: исследовать процесс деструкции углеводородного газа и растворов метиленового голубого и гуминовых веществ при взаимодействии с плазмой СВЧ-разряда при атмосферном давлении.

Методы исследования: оптическая спектроскопия, фотоколориметрия, аналитическая химия, pH-метрия.

Результаты. В результате деструкции молекул природного газа в плазме СВЧ-разряда обнаружены такие вещества, как водород, ацетилен, этилен, наноструктурированный углеродный материал. Показано, что добавление в природный газ азота повышает степень деструкции молекул природного газа и обеспечивает стабильную работу плазмотрона, при этом степень деструкции достигает 70 %. В экспериментах по деструкции органических соединений водных растворов в качестве плазмообразующих газов были использованы воздух и аргон. С помощью обратимого окислительно-восстановительного индикатора метиленового голубого показано, что процесс деструкции органических веществ в плазме СВЧ-разряда основан на протекании окислительно-восстановительных реакций. Установлено, что наибольшая эффективность деструкции метиленового голубого в растворе происходит при использовании плазмообразующего газа воздуха, что приводит к снижению интенсивности поглощения в видимой области спектра при 590 нм. Предложен механизм деструкции исследуемых органических соединений в водных растворах при воздействии плазмы СВЧ-разряда.

Ключевые слова:

Деструкция, органические соединения, плазма сверхвысокочастотного (СВЧ) разряда, СВЧ-плазмотрон, углеводородный газ, водный раствор, метиленовый голубой, гуминовые вещества.

Введение

Известно, что газовый разряд создает химически активную плазму, способную обеспечить необходимые условия для деструкции органических соединений и синтезировать уникальные структуры. Это находит применение при разработке новых технологий по утилизации отходов [1], очистке продуктов от вредных веществ [2–4], получении новых материалов [5, 6], модификации поверхности материалов [7, 8] и т. д.

В последнее время интенсивно исследуются возможности применения СВЧ-разряда в плазмохимических процессах. Выбор такого типа разряда обес-

нован протеканием плазмохимических реакций с высокой энергетической эффективностью, обусловленной колебательным возбуждением молекул вещества в неравновесной плазме СВЧ-разряда [9, 10]. Это представляет интерес в первую очередь для плазмохимических процессов, протекающих с участием электронно-возбужденных частиц и продуктов деструкции органических веществ.

Целью работы является исследование процесса деструкции углеводородного газа и растворов метиленового голубого и гуминовых веществ при взаимодействии с плазмой СВЧ-разряда при атмосферном давлении.

Экспериментальная установка

Основным элементом экспериментальной установки является СВЧ-плазмотрон. Схема плазмотрона представлена на рис. 1.

Конструктивно плазмотрон представляет собой волноводно-коаксиальный переход, состоящий из прямоугольного волновода – 1 и коаксиальной линии с полым внутренним проводником – 2 и внешним проводником – 3, образующим разрядную камеру – 4. Для поддержания стабильного СВЧ-разряда в плазмотроне предусмотрена активная система инициирования и поддержания разряда, подробно описанная в работе [11]. Ввод в разрядную камеру плазмотрона углеводородного газа или водного раствора осуществляется по трубопроводу – 5 через сопло – 6. Питание плазмотрона подается от магнетрона – 7 с выходной регулируемой мощностью до 2 кВт в непрерывном режиме с рабочей частотой 2,45 ГГц. Для защиты магнетрона от пробоя используется ферритовый циркулятор – 8. При работе с водными растворами плазмообразующий газ в плазмотрон подается через патрубок – 9. Конструкция сопла – 6 позволяет распылять поступающий по трубопроводу – 5 водный раствор потоком газа подобно эжектору.

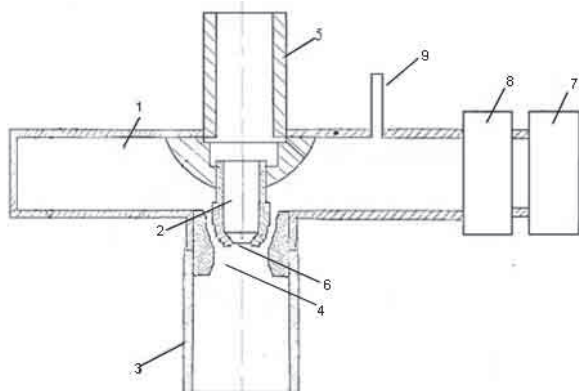


Рис. 1. Схема СВЧ плазмотрона: 1 – прямоугольный волновод; 2 – внутренний проводник коаксиальной линии; 3 – внешний проводник коаксиальной линии; 4 – разрядная камера; 5 – трубопровод; 6 – сопло; 7 – магнетрон; 8 – ферритовый циркулятор; 9 – патрубок

Fig. 1. Scheme of microwave plasma generator: 1 is the rectangular waveguide; 2 is the inner conductor of coaxial line; 3 is the outer conductor of coaxial line; 4 is the discharge chamber; 5 is the pipeline; 6 is the nozzle; 7 is the magnetron; 8 is the ferrite circulator; 9 is the nipple

Экспериментальная установка работает следующим образом. При использовании углеводородного газа включается система инициирования СВЧ-разряда в разрядной камере – 4. Затем по трубопроводу – 5 через сопло – 6 в разрядную камеру подается углеводородный газ и включается магнетрон – 7. По волноводу – 1 через коаксиально-волноводный переход СВЧ энергия от магнетрона – 7 попадает в разрядную камеру – 4. В зоне сопла – 6 из-за прошедших и отраженных электромагнитных волн происходит увеличение напряженности

электрического поля до пробивного значения. В результате зажигается СВЧ-разряд в атмосфере углеводородного газа и образуется неравновесная низкотемпературная плазма. Процесс образования плазмы происходит при атмосферном давлении углеводородного газа при отсутствии кислорода.

В случае работы плазмотрона с водными растворами раствор в разрядную камеру подается по трубопроводу – 5 через сопло – 6, а плазмообразующий газ – через патрубок – 9. В экспериментах в качестве плазмообразующего газа использовали воздух и аргон. Образование плазмы СВЧ-разряда происходит в среде, содержащей воздух и частицы распыленного водного раствора.

Конструкция установки не позволяет проводить длительное взаимодействие раствора с плазмой СВЧ-разряда, поэтому реализуется циклическое воздействие плазмы. Под циклическостью подразумевается многократный контакт взаимодействия исследуемого раствора с плазмой СВЧ-разряда. Производительность цикла зависит от пропускной способности полого внутреннего проводника, и в данной установке составляет (2 л/ч).

Деструкция углеводородного газа в плазме СВЧ-разряда

Эксперименты проведены при расходе углеводородного газа от 0,4 до 1 м³/ч, а уровень СВЧ-мощности, вкладываемой в разряд, изменяли от 0,8 до 2 кВт. Деструкцию молекулярных соединений контролировали по выходу газов с использованием хроматографического анализа. В табл. 1 представлен компонентный состав исходного углеводородного газа.

Таблица 1. Компонентный состав исходного углеводородного газа

Table 1. Component composition of original hydrocarbon gas

Компонент/Component	Концентрация, % Concentration, %
Метан/Methane	93,554
Этан/Ethane	3,858
Пропан/Propane	1,458
Изо-бутан/Iso-butane	0,291
Бутан/Butane	0,262
Изо-бутилен/Iso-butylene	0,002
Изо-пентан/Iso-pentan	0,027
Пентан/Pentan	0,013
Диоксид углерода/Carbon dioxide	0,536

В табл. 2 представлен компонентный состав углеводородного газа, прошедшего через СВЧ-разряд.

Из табл. 1 и 2 следует, что в плазме СВЧ-разряда происходит деструкция молекул метана и C²⁺ углеводородов с образованием новых соединений, таких как этилен, ацетилен, водород. Степень деструкции газа в экспериментах оценивали по объемному содержанию метана до и после обработки в плазме СВЧ-разряда. Свободный углерод после разряда выпадает в виде твердых частиц углерод-

ного материала. Анализ фазового состава твердого материала, выполненный с помощью дифрактометра XRD-6000 (Томский материаловедческий центр коллективного пользования ТГУ), показывает, что полученный материал состоит из углеродных нанотрубок с размерами частиц от единиц до нескольких десятков нанометров.

Таблица 2. Компонентный состав углеводородного газа после его прохождения через разряд

Table 2. Component composition of hydrocarbon gas after discharge

Компонент/Component	Концентрация, % Concentration, %
Метан/Methane	36,185
Этан/Ethane	0,501
Этилен/Ethylene	1,307
Пропан/Propane	0,226
Ацетилен/Acetylene	2,536
Изо-бутан/Iso-butane	0,068
Бутан/Butane	0,061
Изо-бутилен/Iso-butylene	0,000
Цис-бутен 2/Cis-butene 2	0,003
Изо-пентан/Iso-pentan	0,003
Пентан/Pentan	0,003
Водород/Hydrogen	58,727
Диоксид углерода/Carbon dioxide	0,376

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости степени деструкции молекул газа от уровня СВЧ-мощности, вводимой в разряд. В качестве параметра здесь взят расход газа.

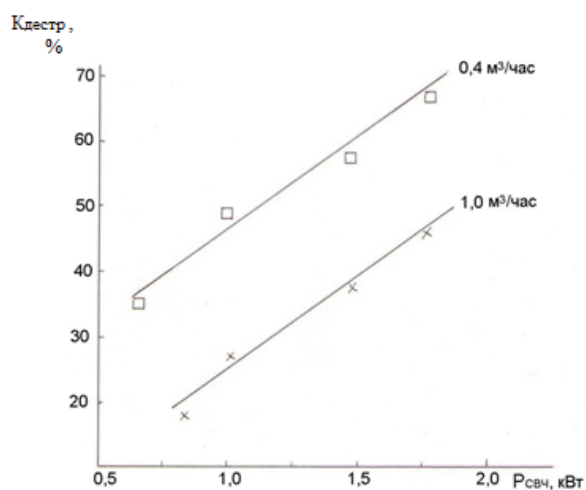


Рис. 2. Зависимость степени деструкции молекул углеводородного газа от уровня СВЧ-мощности

Fig. 2. Dependence of destruction degree of hydrocarbon gas molecules on microwave power level

Из полученных результатов видно, что зависимости степени деструкции молекул газа от уровня СВЧ-мощности, вводимой в разряд, носят линейный характер. Степень деструкции углеводородного газа увеличивается при добавлении в газ азота.

На рис. 3 представлена зависимость степени деструкции $K_{\text{дестр}}$ молекул углеводородного газа от от-

носительной концентрации азота в углеводородном газе β .

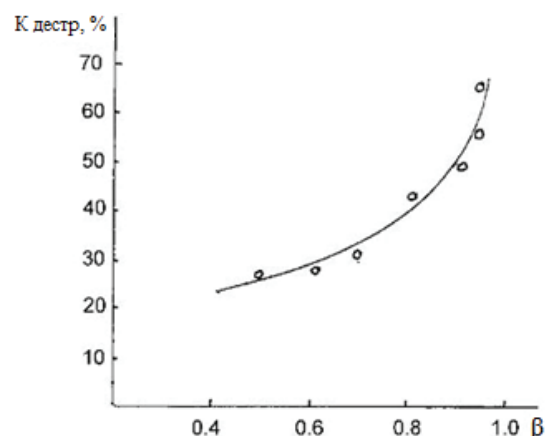


Рис. 3. Зависимость степени деструкции молекул углеводородного газа от относительной концентрации азота в газовой среде

Fig. 3. Dependence of destruction degree of hydrocarbon gas molecules on nitrogen relative concentration in gas medium

В работе [12] был получен аналогичный результат при воздействии высокочастотного разряда на метан. Авторы объясняют этот результат цепным механизмом разложения молекул метана с участием колебательно возбужденных молекул азота.

Деструкция метиленового голубого и гуминовых веществ в водных растворах

Эксперименты проводили при расходе водного раствора до 2 л/ч и плазмообразующего газа до 3 м³/ч. Уровень СВЧ-мощности составлял 1,2 кВт. В экспериментах с растворами метиленового голубого (МГ) концентрация МГ в растворе составляла 4 мг/л, что соответствовало оптической плотности раствора равной 0,35.

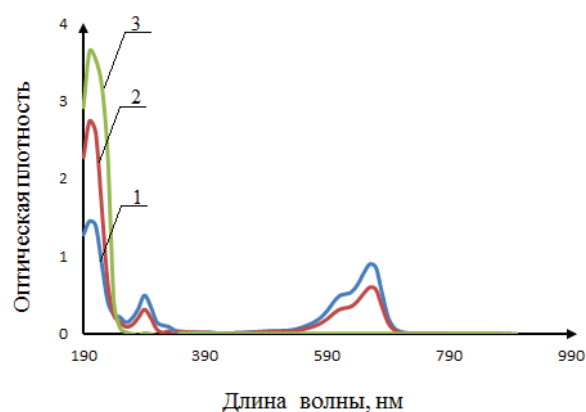


Рис. 4. Спектры оптического поглощения водного раствора МГ: 1 – спектр исходного раствора; 2 – спектр раствора после 1 цикла обработки; 3 – спектр раствора после 2-х циклов обработки

Fig. 4. Spectra of optical absorption of methylene blue water solution: 1 is the spectrum of the original solution; 2 is the solution spectrum after 1 cycle of treatment; 3 is the solution spectrum after 2 cycles of treatment

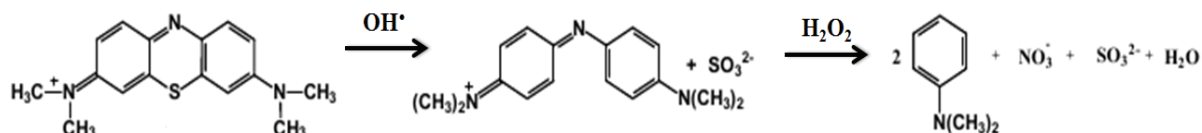


Рис. 5. Схема деструкции МГ при обработке раствора диафрагменным и торцевыми разрядами по данным [15, 16]

Fig. 5. Scheme of methylene blue destruction when treating solution with diaphragm and front discharges by the data in [15, 16]

На рис. 4 приведены спектры оптического поглощения исходного раствора МГ и обработанного плазмой СВЧ-разряда. В спектре наблюдается несколько максимумов поглощения в области 590, 290 и 200 нм. Согласно литературным данным [13, 14], поглощение в области 290 и 590 нм обусловлено хромоформными группами МГ, а поглощение в области 200 нм обусловлено собственным поглощением ядер молекул.

Как видно из рис. 4, обработка раствора МГ плазмой СВЧ-разряда приводит к снижению интенсивности поглощения в области 290 и 590 нм по сравнению с исходными растворами (кривые 2 и 3), а в области 200 нм наблюдается увеличение интенсивности поглощения. Аналогичные спектры были получены при обработке раствора МГ диафрагменным и торцевыми разрядами [15, 16].

Согласно этим работам, снижение интенсивности поглощения в области 290 и 590 нм обусловлено разрушением хромоформных групп, а увеличение поглощения в области 200 нм связано с образованием новых соединений согласно схеме, представленной на рис. 5.

Так как вид спектра оптического поглощения МГ, представленный в работах [15, 16] совпадает со спектрами оптического поглощения на рис. 4, можно сделать предположение, что деструкция МГ при взаимодействии с плазмой СВЧ-разряда протекает по аналогичной схеме.

Одновременно с изменением интенсивности поглощения происходит снижение pH. Можно предположить, что снижение интенсивности поглощения раствора МГ связано с образованием азотсодержащих соединений типа HNO_3 и HNO_2 в растворе.

При использовании в качестве плазмообразующего газа воздуха в системе накапливается диоксид азота, который образует с водой две кислоты – азотную и азотистую. В присутствии кислорода оксид NO_2 целиком переходит в азотную кислоту (реакции 1 и 2):



Данное предположение было проверено экспериментально при обработке плазмой СВЧ-разряда дистиллированной воды.

На рис. 6 представлена зависимость снижения pH раствора (кривая 1) и кинетика образования нитрат-ионов (кривая 2) в зависимости от количества циклов обработки.

Как видно из рис. 6, снижение pH раствора происходит синхронно с увеличением концентрации

нитрат-ионов, что может являться причиной разрушения хромоформных групп МГ, отвечающих за интенсивность поглощения раствора в области 290 и 590 нм.

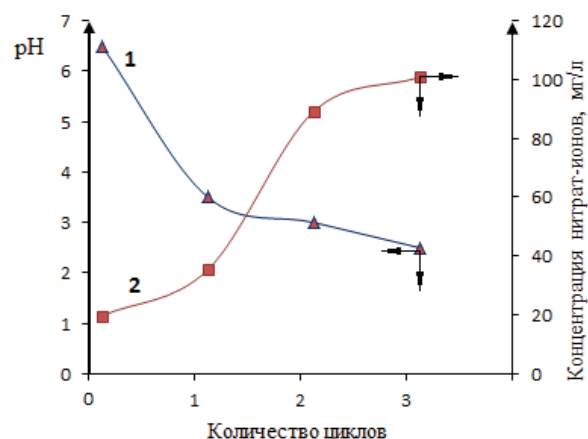


Рис. 6. Зависимости изменения pH раствора (кривая 1) и концентрации нитрат-ионов (кривая 2) от числа циклов обработки

Fig. 6. Dependences of change of the solution pH (curve 1) and concentration of nitrate ions (curve 2) on the number of cycles of treatment

Для исключения возможности образования азотсодержащих соединений был проведен эксперимент, в котором в качестве плазмообразующего газа использовали аргон. В табл. 3 приведены показатели обработанной плазмой СВЧ-разряда дистиллированной воды в воздухе и аргоне.

Таблица 3. Показатели дистиллированной воды, обработанной плазмой СВЧ-разряда

Table 3. Indices of distilled water treated with microwave discharge plasma

Показатели обработанного раствора Treated solution indices	Плазмообразующий газ Plasma-supporting gas	
	Воздух/Air	Аргон/Argon
pH	2,8	6,4
NO_3^- , мг/л (mg/l)	19,7	0,632
Остаточный озон, мг/л Residual ozone, (mg/l)	2,5	0,71
Перманганатная окисляемость (ПО), мгО ₂ /л Permanganate value (PV), mgO ₂ /l	38,6	3,02
Оптическая плотность раствора Optical density of solution	0,09	0,11

Как видно из табл. 3, образование азотсодержащих соединений и, соответственно, снижение pH раствора обусловлено использованием воздуха в качестве плазмообразующего газа. При замене плазмообразующего газа воздуха на аргон образование азотсодержащих соединений и, соответственно, снижение pH раствора незначительно. Согласно литературным данным [17, 18], генерирование активных частиц в растворах определяется химическим составом плазмообразующего газа.

В экспериментах с водными растворами гуминовых веществ использовали модельный раствор с концентрацией гуминовых веществ в дистиллированной воде равной 8 мг/л и природную воду с концентрацией гуминовых веществ 6,7 мг/л. В табл. 4 приведены параметры этих растворов до обработки и после обработки плазмой СВЧ-разряда. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух. Каждый раствор подвергали обработке разрядом от 1 до 3 раз (1–3 цикла).

Таблица 4. Показатели растворов гуминовых веществ до и после обработки плазмой СВЧ-разряда

Table 4. Indices of humic substances before and after treatment with microwave discharge plasma

Исследуемые параметры Examined parameters	Модельный раствор гуминовых веществ до обработки плазмой СВЧ-разряда Test solution of humic substances before treatment of microwave discharge plasma	Обработанная и отфильтрованная проба Treated and filtered sample		
		Количество циклов обработки Number of treatment cycles		
		1	2	3
pH	5,87	2,83	2,56	2,33
ПО, мгО ₂ /л PV, mgO ₂ /l	2,86	1,07	0,09	0,06
	Природная вода, содержащая гуминовые вещества, до обработки плазмой СВЧ-разряда Natural water containing humic substances before treatment of microwave discharge plasma			
pH	7,10	2,80	2,80	2,80
Fe _{общ.} , мг/л (mg/l)	8,57	3,30	3,30	3,30
ПО, мгО ₂ /л PV, mgO ₂ /l	2,69	2,10	2,12	2,10
Si, мг/л (mg/l)	11,33	9,40	7,80	6,62
Fe (II), мг/л (mg/l)	≤0,05	3,21	3,17	3,23

Из табл. 4 видно, что под действием СВЧ-разряда происходит существенное изменение pH и перманганатной окисляемости водного раствора гуминовых веществ. Уменьшение значения ПО указывает на снижение концентрации в растворе

гуминовых веществ. Снижение концентрации гуминовых веществ в растворе было подтверждено измерением концентрации общего органического углерода после фильтрования растворов, что соответствовало значениям 6,7 мг/л для необработанного раствора и 3,36 мг/л после одного цикла обработки. Снижение концентрации общего органического углерода происходит в результате их деструкции на более простые органические соединения, такие как хиноидные структуры, карбоновые и фенольные соединения, трудно растворимые в воде [19, 20].

Обработка плазмой СВЧ-разряда природной воды, содержащей не только гуминовые вещества, но и ионы Fe и Si, показала, что в реакции активно участвуют ионы железа, переходящие в ионы Fe (II), что приведено в табл. 4.

Генерирование в плазме СВЧ-разряда оксидов азота и их взаимодействие с водным раствором с образованием азотной кислоты и восстановление ионов железа являются основными окислительно-восстановительными реакциями. Гуминовые вещества в этом случае не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях и не удаляются из раствора. Данные результаты подтверждаются расчетом разности потенциалов ОВР. Для исследуемых гуминовых веществ значение электродного потенциала составляет 0,79 В. Для реакций (1, 2) значения электродных потенциалов находятся в диапазоне 0,80...1,68 В. Соответственно, разность потенциалов будет отрицательна, что говорит о невозможности участия гуминовых веществ в ОВР.

Заключение

Показана эффективная деструкция углеводородного газа и водных растворов метилового голубого и гуминовых веществ в плазме СВЧ-разряда.

В условиях эксперимента в углеводородном газе установлена степень деструкции, которая достигает 70 %. Показано, что продуктами деструкции являются водород, этилен, ацетилен и наблюдается образование новых структурных соединений в виде углеродных нанотрубок.

Выполненные эксперименты с водными растворами показывают, что основным процессом, протекающим при обработке водных растворов плазмой СВЧ-разряда, являются окислительно-восстановительные реакции. Под действием плазмы СВЧ-разряда в водном растворе МГ и гуминовых веществ происходит деструкция с образованием новых, более простых соединений.

Полученные результаты могут быть востребованы при разработке новых экологически безопасных технологий по утилизации углеводородных газов (природный, попутный нефтяной, шахтный метан, биогаз) и получении новых полезных продуктов, при очистке воды от органических веществ (гуминовых, нефтепродуктов и т. п.).

Работа выполнена по теме 7.1504.2015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каренгин А.А., Каренгин А.Г., Побережников А.Д. Пламенный генератор тепла на базе высокочастотного факельного плазматрона // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 11/2. – С. 165–167.
2. Подзорова Е.А. Очистка коммунальных сточных вод облучением ускоренными электронами в потоке аэрозоля // Химия высоких энергий. – 1995. – Т. 29. – № 4. – С. 280–283.
3. Пискарев И.М., Севастьянов А.И., Харитонов Г.С. Разложение ароматических соединений, находящихся в водном растворе, под действием электрического коронного разряда над поверхностью жидкости // Химия высоких энергий. – 1997. – Т. 31. – № 3. – С. 236–237.
4. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Растворы и плазма // Наука в России. – 1998. – № 5. – С. 11–13.
5. Зависимость от температуры скорости образования активных частиц при наносекундном стримерном коронном электрическом разряде между твердым электродом и поверхностью воды / И.М. Пискарев, Г.М. Спиров, В.Д. Селемир, В.И. Карелин, С.И. Шлепкин // Химия высоких энергий. – 2007. – Т. 41. – № 4. – С. 334–336.
6. Безэлектродные электрохимические реакции в инженерной экологии / И.М. Пискарев, А.И. Севастьянов, А.Е. Рылова, Г.С. Харитонов // Инженерная экология. – 1995. – № 6. – С. 80–81.
7. Качан А.А., Замотаев П.В. Фотохимическое модифицирование полиолефинов. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1990. – 280 с.
8. Гильман А.Б., Потапов В.К. Модификации поверхности полимерных материалов плазмой. Значимость адгезии // Прикладная физика. – 1995. – № 3. – С. 14–22.
9. Елецкий Л.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М. Явление переноса в слабоионизованной плазме. – М.: Атомиздат, 1975. – 206 с.
10. Быков Ю.В. Диссоциация кислорода и образование озона в самостоятельном СВЧ-разряде // Химия высоких энергий. – 1984. – Т. 18. – № 4. – С. 347–351.
11. Nonself-sustained microwave discharge in a system for hydrocarbon decomposition and generation of carbon nanotubes / Y.D. Korablev, O.B. Frans, V. Landl, V.G. Geyman, A.G. Zerlitsyn, V.P. Shiyan, Y.V. Medvedev // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2009. – V. 37. – № 12. – P. 1. – P. 2298–2302.
12. A Kinetic Study on the Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons in a Radio-Frequency Discharge / S.Y. Savinov, Y. Lee, Y.K. Song, B.K. Na // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2003. – V. 23. – № 1. – P. 159–173.
13. Parkansky N. Decomposition of Dissolved Methylene Blue in Water Using a Submerged Arc Between Titanium Electrodes // Journal Plasma and Chemistry. – 2013. – V. 33. – P. 907–912.
14. Maksimov A., Hlyustova A., Subbotin N. Study of the degradation of methylene blue dye in aqueous solution under the action of glow and diaphragm discharges // Chemistry and Chemical Technology. – 2009. – V. 52. – P. 116–120.
15. Sugianto A.T., Sato M. Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution // Thin Solid Films. – 2001. – V. 386. – P. 295–299.
16. Malik M.A., Ghaffar A., Malik S.A. Water purification by electrical // Plasma Sources and Technology. – 2001. – V. 10. – P. 82–91.
17. Айнспрука Н., Браун Д. Плазменная технология в производстве СВИС. – М.: Мир, 1987. – 470 с.
18. Дубровин В.Ю. Ионизационные процессы и диссоциация молекул воды в плазме пониженного давления: дис. ... канд. хим. наук. – Иваново, 1983. – 170 с.
19. Баженов Д.А., Тарновская Л.И., Маслов С.Г. Физико-химические основы моделирования реакций термолитиза торфа. 1. Гуминовые и фульвокислоты // Химия растительного сырья. – 1998. – № 4. – С. 39–46.
20. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. – 591 с.

Поступила 21.07.2015 г.

UDK 537.52; 533.9

DESTRUCTION OF ORGANIC COMPOUNDS IN GASEOUS AND LIQUID MEDIA IN MICROWAVE DISCHARGE PLASMA

Alexey G. Zerlitsyn,

Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: Zherl@tpu.ru

Vladimir P. Shiyan,

Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: schijan@tpu.ru

Lyudmila N. Shiyan,

Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: lshiyan@rambler.ru

Seda O. Magomadova,

Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

E-mail: valishevskaya_s@mail.ru

The paper introduces the results of experimental studies of organic compounds molecular destruction in gaseous and liquid media using a microwave discharge plasma at atmospheric pressure. A microwave plasma generator has been developed and used as a source of plasma discharge. The plasma generator was of guided-wave type with the frequency of 2,45 GHz and power of up to 3 kW. Hydrocarbon gas was used as the gas medium; the water solutions of methylene blue and more complex organic compound in the form of humic substances served as liquid medium. The research was carried out for promoting the plasma generator technology in waste management, cleaning liquid environments from harmful substances, new materials, surface modification of materials, etc.

The aim of the research is to study molecular compounds destruction in microwave discharge plasma at atmospheric pressure in such media as petroleum gas, water solutions of methylene blue, and humic substances.

Methods: optical spectroscopy, photocolometric analysis, analytical chemistry, pH measurement.

Results. New materials such as hydrogen, acetylene, ethylene, carbon nanostructured material were generated as the result of destruction of natural gas molecules in microwave discharge plasma. It is shown that nitrogen addition into natural gas increases the destruction level of the natural gas molecules. It also provides a stable operation of the plasma generator. In the experiments the 70 % destruction degree was reached. Air, nitrogen, argon were used as the plasma gases in experiments on destructing water solutions of organic substances molecular compounds. It is shown that destruction of molecular compounds in water solutions of organic substances in plasma is based on redox reactions. It was ascertained that the highest efficiency of the molecular destruction of compounds in the solution takes place when air plasma gas is used. Methylene blue solution reduces the intensity of the color in the visible spectrum at 590 nm and becomes colorless. The mechanism of destruction of organic compounds in water solutions under microwave discharge plasma was offered.

Key words:

Destruction, molecular compounds, microwave discharge plasma, microwave plasma generator, hydrocarbon gas, water solutions, methylene blue, humic substances.

The subject of the research is 7.1504.2015.

REFERENCES

- Karegin A.A., Karegin A.G., Poberezhnikov A.D. Plazmennyy generator tepla na baze vysokokachestvennogo fakelnogo plazmatrona [Plasma heat generator based on high-frequency jet plasma-tron]. *Izvestiya Vusov. Fizika – Russian Physics Journal*, 2010, vol. 53, no. 11, pp. 165–167.
- Podzorova E.A. Ochistka kommunal'nykh stochnykh vod oblucheniem uskorennykh elektronami v potoke aerolya [Municipal wastewater treatment by irradiation with accelerated electrons in the flow of aerosol]. *Khimiya Vysokikh Energii – High Energy Chemistry*, 1995, vol. 29, no. 4, pp. 280–283.
- Piskarev I.M., Sevastyanov A.I., Kharitonov G.S. Razlozhenie aromatischeskikh soedineniy, nakhodyashchikhsya v vodnom rastvore pod deystviem elektricheskogo koronnogo razryada nad poverkhnostyu zhidkosti [Degradation of aromatic compounds in aqueous solution under the action of electric corona discharge over liquid surface]. *Khimiya Vysokikh Energii – High Energy Chemistry*, 1997, vol. 31, no. 3, pp. 236–237.
- Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maksimov A.I. Rastvory i plazma [Solutions and plasma]. *Nauka v Rossii – Science in Russia*, 1998, vol. 5, pp. 11–13.
- Piskarev I.M., Spirov G.M., Selemir V.D., Karelin V.I., Shlepkin S.I. Zavisimost ot temperatury skorosti obrazovaniya aktivnykh chastits pri nanosekundnom strimernom koronnem elektricheskom razryade mezhdu tverdyim elektrodom i poverkhnostyu vody [Temperature dependence of active particle formation rate at nanosecond streamer corona electric discharge between the electrode and water solid surface]. *Khimiya Vysokikh Energii – High Energy Chemistry*, 2007, vol. 41, no. 4, pp. 334–336.
- Piskarev I.M., Sevastyanov A.I., Rylova A.E., Kharitonov G.S. Bezelektroodnye elektrokhimicheskie reaktsii v inzhenernoy ekologii [Electrodeless electrochemical reactions in Environmental Engineering]. *Engineering Ecology*, 1995, no. 6, pp. 80–81.
- Kachan A.A., Zamotaev P.V. Fotokhimicheskoe modifitsirovanie poliolefinov [Photochemical Modification of Polyolefins]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1990. 280 p.
- Gilman A.B., Potapov V.K. Modifikatsii poverkhnosti polimernykh materialov plazmoy [Plasma modification of polymeric material surface]. *Applied Physics*, 1995, no. 3, pp. 14–22.
- Eletskii L.V., Palkina L.A., Smirnov B.M. Yavlenie perenosy v slabioionizirovannoy plazme [Transport phenomena in weakly ionized plasma]. Moscow, Atomizdat Publ., 1975. 206 p.
- Bykov Yu.V. Dissotsiatsiya kisloroda i obrazovanie ozona v samostoyatel'nom SVCh-razryade [Oxygen dissociation and ozone formation in a separate microwave discharge]. *Khimiya Vysokikh Energii – High Energy Chemistry*, 1984, vol. 18, no. 4, pp. 347–351.
- Korolev Y.D., Frans O.B., Landl V., Geyman V.G., Zerlitsyn A.G., Shiyan V.P., Medvedev Y.V. Nonsell-sustained microwave discharge in a system for hydrocarbon decomposition and generation of carbon nanotubes. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2009, vol. 37, no. 12, P. 1, pp. 2298–2302.
- Savinov S.Y., Lee Y., Song Y.K., Na B.K. A Kinetic Study on the Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons in a Radio-Frequency Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, vol. 23, no. 1, pp. 159–173.
- Parkansky N. Decomposition of Dissolved Methylene Blue in Water Using a Submerged Arc Between Titanium Electrodes. *Journal Plasma and Chemistry*, 2013, vol. 33, pp. 907–912.
- Maksimov A., Hlyustova A., Subbotin N. Study of the degradation of methylene blue dye in aqueous solution under the action of glow and diaphragm discharges. *Chemistry and Chemical Technology*, 2009, vol. 52, pp. 116–120.
- Sugiarto A.T., Sato M. Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution. *Thin Solid Films*, 2001, vol. 386, pp. 295–299.
- Malik M.A., Ghaffar A., Malik S.A. Water purification by electrical. *Plasma Sources and Technology*, 2001, vol. 10, pp. 82–91.
- Aynspruka N., Braun D. Plazmennaya tekhnologiya v proizvodstve SBIS [Plasma technology in manufacturing VLSI]. Moscow, Mir Publ., 1987. 470 p.
- Dubrovina B.Yu. Ionizatsionnye protsessy i dissotsiatsiya molekul vody v plazme ponizhennogo davleniya. Dis. Kand. nauk [Ionization processes and water molecule dissociation in under-pressure plasma. Cand. Diss.]. Ivanovo, 1983. 170 p.
- Bazhenov D.A., Tarnovskaya L.I., Maslov S.G. Fiziko-khimicheskie osnovy modelirovaniya reaktsii termoliz torfa. 1. Guminovye i fulvokisloty [Physical and chemical bases of modeling peat thermolysis. 1. Humic and fulvic acids]. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya – Chemistry of plant raw materials*, 1998, no. 4, pp. 39–46.
- Silverstein R., Bassler G., Morrill T. *Spektrometricheskaya identifikatsiya organicheskikh soedineniy* [Spectrometric identification of organic compounds]. Moscow, Mir Publ., 1977. 591 p.

Received: 21 July 2015.