

04

Использование многокомпонентных стандартных смесей для оценки качественных и количественных параметров процессов очистки воздуха с помощью импульсного коронного разряда

© И.Е. Филатов, В.В. Уварин, Д.Л. Кузнецов

Институт электрофизики Уральского отделения РАН,
620016 Екатеринбург, Россия
e-mail: fil@iep.uran.ru

(Поступило в Редакцию 12 июля 2017 г.)

С помощью модельных смесей проведено исследование эффективности удаления примесей летучих органических соединений в воздухе, обрабатываемом импульсным коронным разрядом. На основе метода конкурирующих реакций предложена методика оценки качественных и количественных параметров используемого электрофизического метода. Введено понятие „толуольного коэффициента“, характеризующего относительную реакционную способность компонента в сравнении с толуолом. Для оценки энергетической эффективности электрофизического метода предложено использовать понятие „диверсифицированного выхода процесса удаления“. Данный подход позволяет значительно интенсифицировать процесс определения энергетических параметров удаления примесей, а также может стать критерием оценки эффективности различных методов, использующих неравновесную плазму для очистки воздуха от летучих примесей.

DOI: 10.21883/JTF.2018.05.45898.2421

Введение

Электрические разряды различного типа широко используются для очистки воздуха от паров летучих органических соединений (ЛОС) [1–3]. Интенсивно исследуются барьерный разряд, стримерный коронный разряд переменного и постоянного токов, импульсный коронный разряд, различные варианты тлеющего разряда атмосферного давления и т.п. [4,5]. Использование неравновесной низкотемпературной плазмы (ННП) атмосферного давления, которую создают данные разряды, дает возможность обрабатывать воздушные потоки без существенного термического разогрева [6], при этом электроны, ионы и радикалы, генерируемые в разряде, обладают повышенной реакционной способностью, так как инициируют процессы с участием кислорода, гидроксильных радикалов и других компонентов воздуха и специальных добавок. Это позволяет в значительной степени снизить энергозатраты при осуществлении очистки воздуха, в том числе и за счет запуска цепных процессов. При рассмотрении плазмы, генерируемой различными разрядами, есть основания полагать, что основные действующие компоненты плазмы будут одни и те же, и можно говорить о некоем унифицированном наборе реакционных активных частиц, генерируемых в воздухе. Что касается ЛОС, то ввиду многообразия химического строения они обладают и большим разнообразием реакционной способности по отношению к компонентам плазмы. В ряде случаев ЛОС подвергаются неполному окислению за счет реакции с активными формами кислорода и гидроксильными радикалами, генерируемыми разрядами во влажном воздухе. В некоторых случаях активные частицы получаются и из самих молекул ЛОС под действием электронного удара. Следует сделать

вывод, что ЛОС разной химической природы будут удаляться ННП с разной эффективностью. Содержащийся в воздухе кислород всегда образует озон, причем реакционная способность последнего недостаточно велика по отношению к подавляющему большинству компонентов ЛОС [1]. Есть основания полагать, что образование озона — это параллельный процесс при обработке воздуха ННП и даже в некоторой степени побочный. Токсичность озона в большинстве случаев превышает токсичность исходной смеси ЛОС, поэтому технология очистки воздуха с участием методов генерирования ННП должна предусматривать удаление избыточного озона. К счастью, существует ряд катализаторов разложения озона, эффективных и при пониженных температурах. Использование катализаторов позволяет также доокислять оставшиеся в смеси ЛОС до безвредных H_2O и CO_2 . В последнее время активно развиваются комбинированные технологии, в которых действие ННП сочетается с каталитическим доокислением и разложением озона [7–9]. Такое технологическое направление использования ННП в разрядах является, по-видимому, единственно правильным, хотя бы потому, что озон — „неизбежное зло“ в некаталитических системах. Однако у подобных исследований есть и определенный недостаток: работы, как правило, лишь констатируют факт очистки, без исследования стадий протекающих процессов. Для исследования механизмов необходимо изучение отдельных стадий процессов, т.е. информации, которая теряется при анализе всех процессов *in one pot*. Поэтому исследования „некаталитического“ воздействия ННП на газовые смеси также актуальны и необходимы.

На сегодняшний день проведены исследования сотен объектов-примесей, во многих случаях показана высокая

эффективность ННП для очистки воздуха. В то же время существует проблема сравнения эффективности различных родственных методов, так как отсутствует четкая сравнительная систематизация выбранных методов и объектов. Задачу еще более усложняет невозможность корректного математического моделирования процессов конверсии примесей в неравновесной плазме, так как большинство необходимых констант скоростей реакций просто неизвестно, а применяемые экспериментальные установки далеки от идеальных плазмохимических реакторов и содержат конструктивные особенности, неизвестным образом влияющие на ход процессов. К счастью, для разработки новых методов очистки воздуха в большинстве случаев достаточно знать некие формальные макрокинетические параметры процессов. К таким понятиям можно отнести концентрационные зависимости исходных и конечных продуктов в квазистационарных условиях, их зависимость от энерговкладов в газовые смеси. По большому счету конкретному потребителю очистной технологии эти параметры интересны больше всего. Существенной проблемой является чрезвычайно большое количество информации за последние годы о множестве объектов ЛОС и использовании различных методов, использующих ННП. Сравнить энергетические параметры даже родственных методов практически невозможно.

Для оценки и сравнения ранее было предложено использовать метод стандартных смесей [10], суть которого состоит в использовании специальным образом подобранных смесей ЛОС. Каждый из компонентов находится в равных условиях и участвует в конкурирующих процессах с компонентами плазмы. Метод дает информацию об относительной реакционной способности каждого из компонентов построением единой общей концентрационной зависимости. С другой стороны, исходя из принципа взаимности, можно говорить о том, что эти зависимости несут и информацию о реакционной способности плазмы. Как показано ранее [11], подобные смеси можно использовать и для выявления количественных характеристик плазмохимического реактора.

В предлагаемой работе приводится расширенное исследование с применением данной методики. Очевидно, что методика не ограничивается конкретной модельной смесью, применяемой в настоящей работе. Качественный и количественный составы компонентов модельной смеси могут выбираться экспериментатором под конкретную исследовательскую задачу. Подобный подход позволит получать значительное количество информации за один эксперимент, а также производить сравнение различных методов с точки зрения энергетической эффективности по отношению к каждому из компонентов.

В качестве объекта исследования выбрана смесь паров известных растворителей и смесь паров галогенсодержащих растворителей в сухом воздухе при комнатной температуре. В качестве метода воздействия использовался импульсный коронный разряд. Найденные закономерности анализировались методом формальной кинетики с

целью нахождения необходимых энергетических параметров процесса. Данный подход может применяться для исследования энергетических параметров процессов конверсии сложных смесей с использованием различных источников ННП, а также сравнения различных методов генерирования плазмы.

Экспериментальная установка и условия эксперимента

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Более подробное описание установки — см. [12]. Основу установки составлял плазмохимический реактор (ПХР) 1 диаметром 205 mm, общий объем газовой системы ПХР — 26.0 л. Питание разряда осуществлялось от генератора импульсов СМ-4Н [13] 2. Центральный электрод (катод) 3 изготовлен из стальной проволоки диаметром 0.24 mm, анодом служит внутренняя поверхность трубы из нержавеющей стали 4 диаметром 88 mm и длиной 56 cm. Частота следования импульсов составляла 10 Hz. Параметры разряда измерялись с помощью осциллографа Tektronix TDS-5054B с соответствующими схемами согласования. Встроенным вентилятором 9 обеспечивалось эффективное перемешивание газовой смеси по замкнутому циклу внутри ПХР. Отбор пробы на хроматограф проводился через специальные отводы 10. Для анализа состава смеси использовался хроматограф „Кристалл-2000“ с пламенно-ионизационным детектором, погрешность анализа не превышала 5%. Методика эксперимента включала в себя ввод жидких компонентов в дозированных количествах по 0.05–0.15 ml непосредственно в камеру ПХР. После стабилизации концентраций компонентов в газовой фазе производилась серия импульсов, после которой следовал анализ.

Объектом исследования являлись концентрационные зависимости компонентов смеси от вкладываемой в газ энергии. В качестве модельной смеси на первом этапе

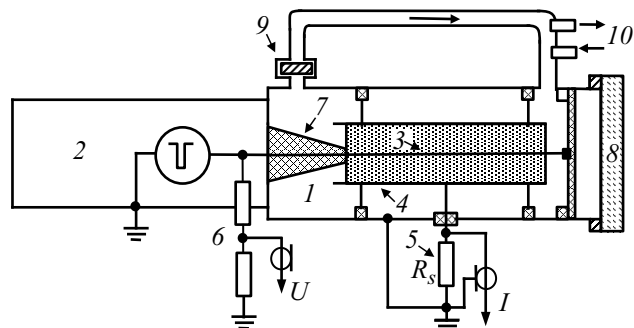


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки: 1 — камера ПХР, 2 — генератор СМ-4Н, 3 — потенциальный электрод (катод), 4 — внешний электрод (анод), 5 — шунт, 6 — делитель напряжения, 7 — изолятор, 8 — смотровое окно, 9 — вентилятор, 10 — отбор пробы на петлю дозатора хроматографа.

нами был выбран ряд широко известных растворителей для лакокрасочных материалов, при этом специально выбирались молекулярные структуры с плавным изменением свойств и строения, чтобы можно было делать выводы о влиянии функционального строения соединения на реакционную способность. Так, была выбрана смесь распространенных растворителей следующего ряда — „Смесь I“: гексан (C_6H_{14}), бензол (C_6H_6), толуол ($C_6H_5CH_3$), этилацетат ($CH_3COOC_2H_5$), бутилацетат ($CH_3COOC_4H_9$), ацетон (CH_3COCH_3), ацетонитрил (CH_3CN). В качестве другой смеси использовалась смесь углеродсодержащих хлорированных соединений следующего ряда — „Смесь II“: хлористый метилен (CH_2Cl_2), хлороформ ($CHCl_3$), четыреххлористый углерод (CCl_4), дихлорэтан ($ClCH_2CH_2Cl$).

Хлорсодержащие компоненты в значительной степени меняли параметры разряда даже в относительно малой концентрации. Так, добавление в ПХР по 0.1 ml в жидком виде с последующим испарением и перемешиванием в воздухе каждого из компонентов „Смеси I“ практически не сказывалось на форме импульсов напряжения и тока, в то время как аналогичное добавление компонентов „Смеси II“ по 0.1 ml сильно изменяло параметры разряда. На рис. 2 приведены осциллограммы напряжений и токов импульсного коронного разряда и энерговыкладов в газовую смесь для двух типов смеси. Видно, что форма импульса выходного тока не повторяет форму импульса выходного напряжения. Причина в том, что нагрузкой генератора выступает не только коронный разряд, но и колебательный LC-контур, образованный конструктивной индуктивностью и емкостью разрядной камеры. Ток LC-контура представляет собой затухающие синусоидальные колебания с периодом около 15 ns (не представлен на осциллограммах), а ток собственно коронного разряда имеет колоколообразную форму и по длительности несколько превышает импульс напряжения. Физически разделить реактивную и активную составляющую тока нагрузки в эксперименте не представляется возможным, поэтому для получения осциллограммы тока разряда приходится из суммарного тока вычитать расчетную реактивную составляющую. Энерговклад вычисляется интегрированием произведения импульсов напряжения и тока по времени. Как видно из рис. 2, b, добавка в воздух хлорированных углеводородов приводит к снижению тока коронного разряда в два раза (с 400 до 200 А), при этом реактивная составляющая тока нагрузки практически не меняется. Снижается в два раза также и энерговыклад в газовую смесь. Существенное снижение тока коронного разряда при добавлении в смесь хлорированных углеводородов связано с процессами прилипания электронов к этим электроотрицательным молекулам, в результате чего концентрация электронов, а значит, и ток разряда уменьшаются. Измеренная по осциллограммам энергия импульса составила 0.65 J в случае „Смеси I“ и 0.35 J для „Смеси II“. Отдельный эксперимент проводился для „Смеси I“ с применением положительной полярности

импульса. В этом случае амплитуда тока коронного разряда оценивалась величиной 350 А, энергия импульса составляла 0.55 J. Энерговклады в газ, используемые в качестве независимого параметра в приводимых концентрационных зависимостях, рассчитывались по осциллограммам.

Обсуждение результатов

На рис. 3, a–c показаны характерные зависимости изменения концентрации каждого компонента „Смеси I“ от введенной в газ энергии E , J/l для начальных концентраций каждого из компонентов 1000, 500 и 250 ppm (частей на миллион), соответственно. На рис. 3, d показаны соответствующие зависимости для „Смеси I“ с использованием разряда положительной полярности на центральном электроде. На рис. 4 показаны зависимости для „Смеси II“, состоящей из хлорсодержащих компонентов для различных начальных концентраций. Продукты реакции на данном этапе экспериментов специально не исследовались, но на хроматограммах не обнаруживались и представляли собой, по-видимому, CO_2 , H_2O и нелетучие окисленные и полимерные продукты, не фиксируемые используемой хроматографической методикой.

Далее, основные рассуждения выполнены на основе концентрационных зависимостей, построенных на основе обработки „Смеси I“ коронным разрядом, наиболее подробно исследованных и частично показанных на рис. 3, a–c, хотя в полной мере все рассуждения будут справедливы и для „Смеси II“. Концентрационные зависимости анализировались методами формальной кинетики [14–17]. Основы усовершенствованного метода в приложении к многокомпонентным смесям представлены в работе [10]. Кинетическое уравнение удаления примеси можно упрощенно описать процессом первого порядка как

$$d[X_i]/dt = -\tau_i[R_i][X_i],$$

где $[X_i]$ — концентрация i -й примеси, $[R_i]$ — концентрация псевдореагента (совокупность реагентов, генерируемых коронным разрядом), τ_i — характеристическое время удаления примеси. С учетом того, что за интервал времени dt вводится одно и то же количество энергии dE , кинетическое уравнение может быть записано в виде уравнения с использованием энергии как независимой координаты. Так как

$$dE/dt = \text{const},$$

$$d[X_i]/dt = d[X_i]/dt \cdot dE/dE \Rightarrow d[X_i]/dE = -\beta_i[R_i][X_i],$$

где β_i — характеристическая энергия удаления i -й примеси, R_i — i -й псевдореагент. При $[R_i] \gg [X_i]$ решением уравнения является характерная зависимость вида $[X] = [X]_0 \exp(-E/\beta)$, которой многие авторы аппроксимируют концентрационные зависимости удаления примесей. Для того чтобы рассмотреть процесс с участием множества примесей, следует иметь в виду, что

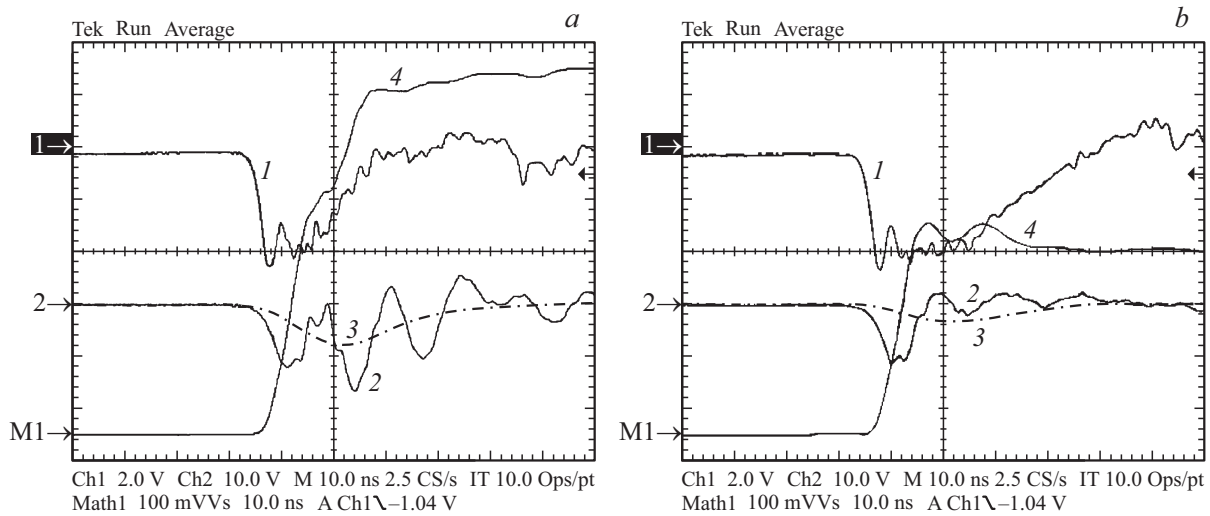


Рис. 2. Осциллограммы выходного напряжения U_{out} (1) и выходного тока I_{out} (2) высоковольтного генератора СМ-4Н, расчетные осциллограммы тока импульсного коронного разряда I_d (3, штрихпунктирная линия) и энерговклада W в газовую смесь (4). Состав смеси: *a* — воздух атмосферного давления, *b* — смесь хлорированных углеводородов в воздухе атмосферного давления. Масштабы по вертикали: 60 kV/cell (1), 500 A/cell (2, 3), 0,1 J/cell (4). Масштаб по горизонтали: 10 ns/cell.

каждая из примесей имеет индивидуальные свойства и с ней могут взаимодействовать различные агенты из всей совокупности реагентов, генерируемых коронным разрядом, т.е. псевдореагент R_i для каждой из примеси X_i — свой. Используем допущение: $[R_i] = r_i[R]$, где r_i — доля участия псевдореагента R_i в i -м процессе, R — это совокупность всех реагентов, вырабатываемых конкретным используемым методом. Тогда можно записать

$$d[X_i]/dE = -\beta_i[R_i][X_i] = -\beta_i r_i [R][X_i] = -k_i [R][X_i], \quad (1)$$

где примем $\beta_i r_i = k_i$ — константа удаления i -го компонента смеси, в которой учтена специфика взаимодействия i -го компонента со всей совокупностью реагентов — компонентов неравновесной плазмы R , генерируемой выбранным методом. Запишем систему уравнений материально-энергетического баланса для смеси, содержащей N компонентов-примесей:

$$\begin{cases} \frac{d[X_i]}{dE} = -k_i [R][X_i], \\ \frac{d[R]}{dE} = K_g [R] - K_d [R] - \sum_{i=1}^N k_i [R][X_i], \end{cases} \quad (2)$$

где K_g — константа наработки псевдореагента R , K_d — константа дезактивации реагента R , а остальная вычитаемая сумма членов нижнего выражения — расход псевдореагента R на процессы удаления примесей X_i с соответствующими константами k_i . В условиях стационарности количество наработанного и прореагировавшего (дезактивированного) реагента R равны, поэтому нижнее уравнение системы (2) можно приравнять нулю, откуда следует

$$K_g - K_d - \sum_{i=1}^N k_i [X_i] = 0. \quad (3)$$

Относительная реакционная способность i -го компонента в конкретных смесях с конечным количеством компонентов определяется константами k_i . Значения констант k_i можно вычислить, решая обратную „кинетическую“ задачу системы уравнений (2). Следует отметить, что эти константы не являются в полном смысле константами скоростей процессов, они выражают эффективность вложения энергии для удаления выбранного компонента; однако знание этих констант чрезвычайно полезно при расчете энергетики процессов удаления примесей из воздушных сред, так как позволяет вычислять необходимые энергетические параметры процессов, представляющих интерес для разработчиков очистных технологий.

В основе применяемой методики лежит метод конкурентной реакционной способности, позволяющий при исследовании многокомпонентных смесей вычислить относительную реакционную способность каждой из примесей непосредственно, так как все примеси находятся в равных условиях. Создавая модельные смеси с перекрывающимися составами компонентов, косвенным образом можно вычислять величины недостающих искомым констант.

Приблизительная оценка относительной реакционной способности каждого из компонентов может быть выполнена графическим методом, исходя из экспериментальных концентрационных зависимостей $X_i = f(E)$, аналогичных показанным на рис. 3, *a–c*. В интегральном виде, используя начальную часть концентрационной кривой, когда смесь еще не сильно загрязнена продуктами реакций компонентов, можно записать $\Delta[X_i]/\Delta E \approx -k_i [R][X_i]$. Учитывая, что все компоненты X_i находятся в равных условиях, при равных значениях R константы k_i будут соотноситься между собой примерно

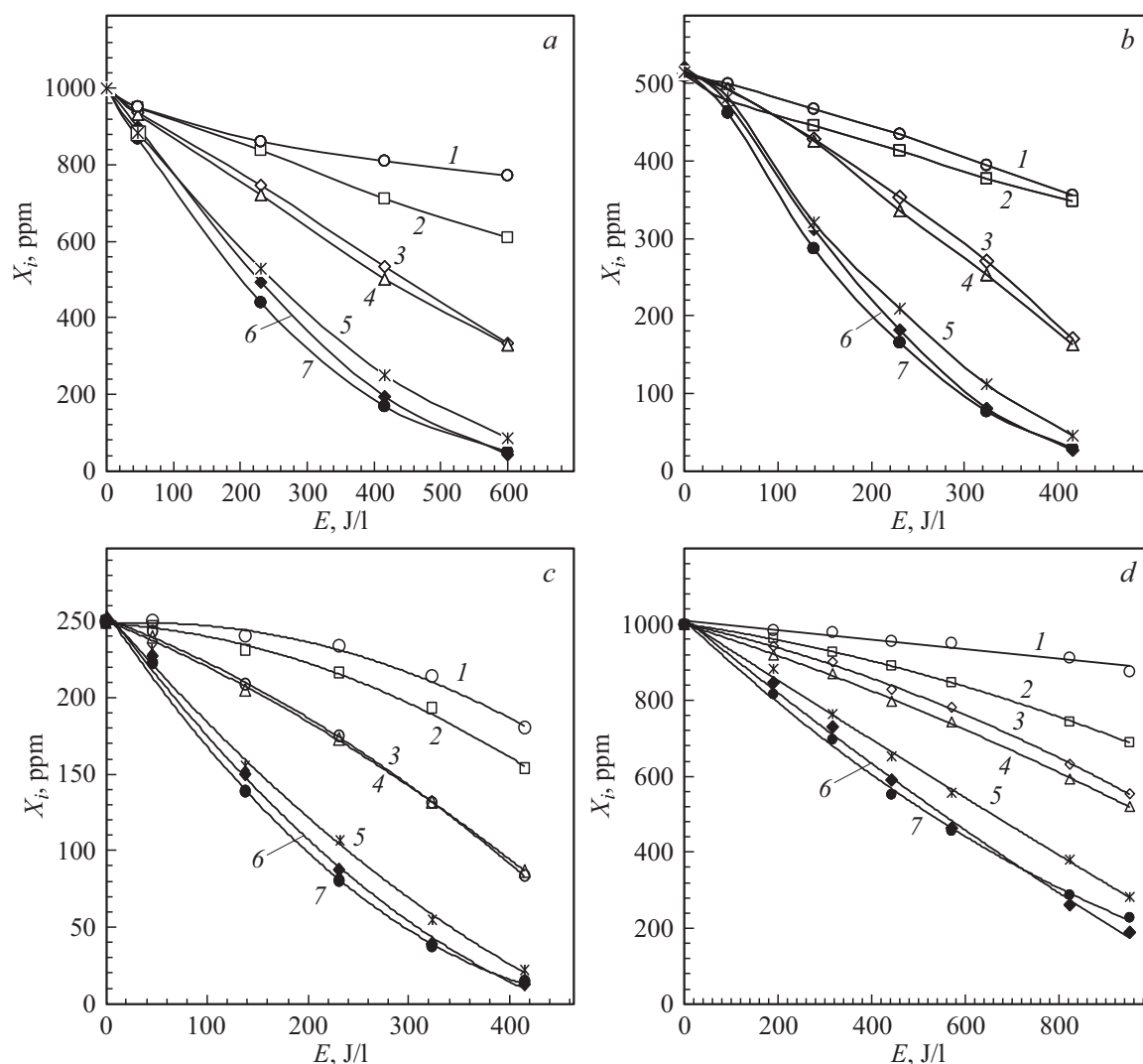


Рис. 3. Зависимости концентраций компонентов смеси X_i от введенной в газ энергии E , J/l, для начальных концентраций всех компонентов: 1000 ppm (a), 500 ppm (b) и 250 ppm (c), а также для начальной концентрации всех компонентов 1000 ppm при положительной полярности импульса (d). 1 — ацетонитрил, 2 — ацетон, 3 — этилацетат, 4 — бензол, 5 — бутилацетат, 6 — гексан, 7 — толуол.

как величины $\Delta[X_i]/(\Delta E[X_i])$ (интегрирование по методу прямоугольников). При значительном изменении $[X_i]$ более точно выражение $\Delta[X_i]/(\Delta E([X_i] + [\Delta X_i]/2))$ (интегрирование по методу трапеций). Используя данные после ввода в газ энергии $\Delta E = 140$ J/l, приняв, что $\Delta[X_i] = [X_i]_0 - [X_i]$, где $[X_i]_0$ — начальная концентрация примеси X_i , можно определить текущие значения концентрации X_i и ΔX_i и вычислить необходимое выражение для каждой примеси. Из констант k_i для каждого X_i вычисляется относительная реакционная способность, нормированная к единице как

$$\bar{k}_i = \frac{k_i}{\sum_{i=1}^N k_i}. \quad (4)$$

Удобство этой формулы в том, что в ней не фигурирует значение концентрации абстрактной величины $[R]$.

Более удобно, на наш взгляд, сравнивать относительную реакционную способность компонентов с реакционной способностью одного из них, принятого за стандарт, т.е. равной единице. Изучение материалов по конверсии ЛОС показало, что в исследованиях наиболее часто используется такое ЛОС как толуол, задачи по его удалению наиболее актуальны, см., например, [1,18,19]. Тoluол можно принять за стандарт реакционной способности и ввести понятие „толуольного коэффициента“ $k_{i,\text{toluene}} = k_i/k_{\text{toluene}}$, который выражает реакционную способность компонента относительно толуола. Для самого толуола $k_{i,\text{toluene}} = 1$. Очевидно, что характерные зависимости при этом сохраняются аналогичными [10]. Корректность допущений, сделанных в предыдущих выражениях, была проверена серией экспериментов с использованием различных исходных концентраций компонентов смеси. Так, на рис. 5 показаны значения „то-

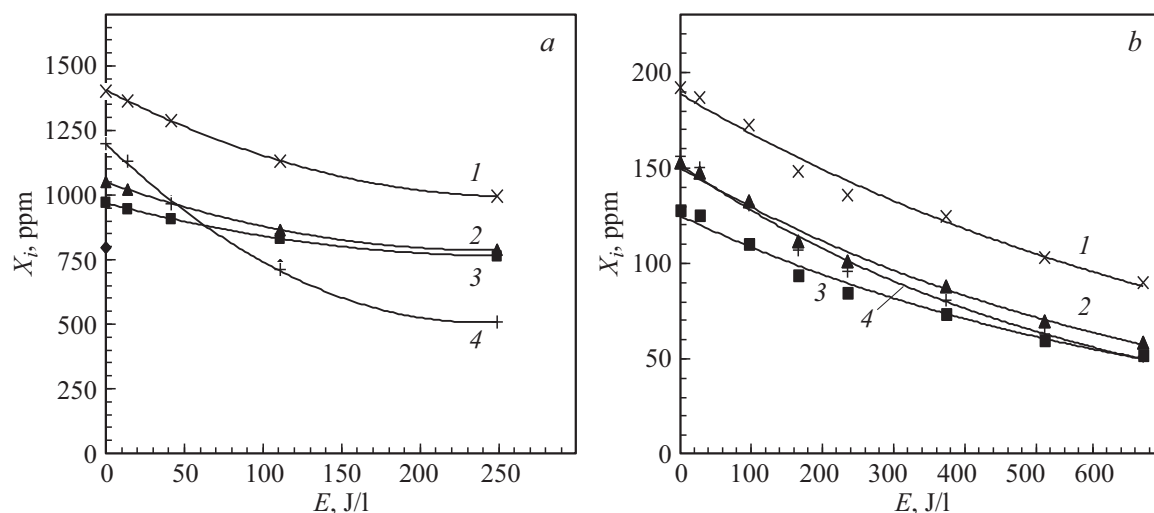


Рис. 4. Зависимости концентраций компонентов смеси X_i от введенной в газ энергии E , J/l . 1 — CH_2Cl_2 , 2 — $CHCl_3$, 3 — CCl_4 , 4 — $C_2H_4Cl_2$. Начальные концентрации компонентов 1–4: а — 1400, 1050, 970, 1200 ppm соответственно; б — 190, 150, 130, 160 ppm соответственно.

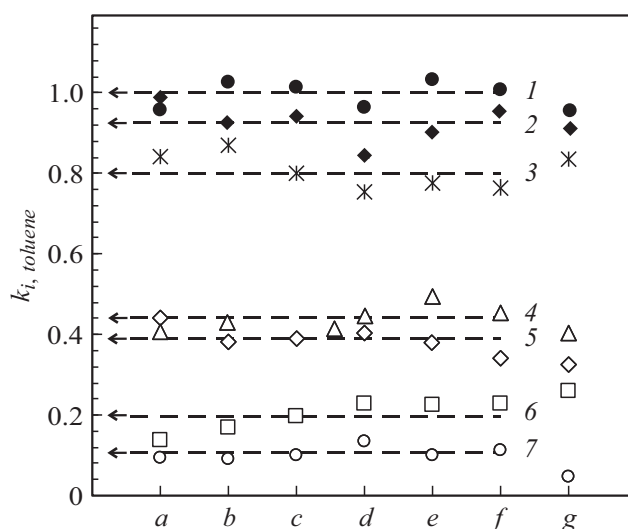


Рис. 5. Зависимость нормированной относительной реакционной способности $k_{i,toluene}$ для компонентов, буквами оси X обозначены смеси различного состава: а — всех компонентов по 0.1 ml, что соответствует концентрациям компонентов: ацетонитрил — 1652 ppm, ацетон — 1170 ppm, этилацетат — 882 ppm, бутилацетат — 653 ppm, бензол — 969 ppm, гексан — 654 ppm, толуол — 810 ppm; б — та же смесь, разбавленная в 2 раза; с — та же смесь, разбавленная в 7 раз; d, e, f — концентрации всех компонентов — по 1000, 500 и 250 ppm соответственно; g — концентрации всех компонентов по 1000 ppm, положительная полярность центрального электрода. Номера графических зависимостей соответствуют следующим компонентам: 1 — толуол, 2 — гексан, 3 — бутилацетат, 4 — бензол, 5 — этилацетат, 6 — ацетон, 7 — ацетонитрил.

луольных коэффициентов^с $k_{i,toluene}$ (ТК) для концентрационных зависимостей, как показанных на рис. 3, а–с, так и полученных в других экспериментах с различны-

ми значениями начальных концентраций компонентов примесей, указанными в подписи к графикам. Значение ТК для толуола оказалось в нашем случае случайно максимальным, однако, конечно, возможны соединения с более высокими ТК. Видно, что значения $k_{i,toluene}$ с учетом погрешности измерений и значительных изменений концентраций компонентов являются величинами, слабо зависящими от концентрации. Это говорит о том, что выражения (2)–(4) содержат приемлемые допущения, при которых закон действующих масс сохраняется. Этот вывод имеет большое значение, так как позволяет получать большое количество информации об относительной реакционной способности каждого из компонентов из малого количества проведенных экспериментов. Если считать разброс значений подчиняющимся случайному распределению, можно вычислить значения ТК для всех компонентов, усредненные из всех применяемых комбинаций концентраций компонентов. В порядке убывания реакционной способности: вещество, ТК и систематическая погрешность при доверительной вероятности 0.95 (в скобках указано значение, полученное при положительной полярности импульса на центральном электроде: толуол — 1.00 ± 0.04 , (0.94); гексан — 0.88 ± 0.04 , (0.87); бутилацетат — 0.75 ± 0.04 , (0.79); бензол — 0.39 ± 0.03 , (0.38); этилацетат — 0.32 ± 0.02 , (0.31); ацетон — 0.18 ± 0.03 , (0.23); ацетонитрил — 0.08 ± 0.02 , (0.06). Ввиду явного различия условий опыт с положительной полярностью короны в статистической обработке не использовался, однако видно, что значения ТК компонентов (рис. 3, с и рис. 5, условия f) и для него находятся в пределах погрешности, и можно считать, что относительная реакционная способность компонентов слабо отличается от таковой для разряда с отрицательной полярностью короны. Затраты энергии для удаления каждого компонента пропорционально (судя по зави-

симостям, показанным на рис. 3) увеличены и можно сделать важный вывод о том, что процессы в коронном разряде различной полярности протекают по сходному механизму, но эффективность использования энергии разряда в данном случае для отрицательной короны выше, чем в случае положительной. В литературе описано различное влияние полярности короны на процесс, например [20,21]. В целом процессы в значительной части определяются объемом разрядного промежутка с увеличенным градиентом поля, где создаются электроны с энергией, достаточной для диссоциации компонентов газовой среды. Очевидно, что этот „рабочий“ объем в значительной мере зависит от конфигурации разрядной электродной системы ПХР.

Таким образом, относительная реакционная способность или ТК может использоваться как характеристика качественных параметров плазмы. Однако при расчетах по уравнениям (3) и (4) теряются количественные характеристики плазмы, непосредственно имеющие отношение к концентрации псевдореагента R , фигурирующего в уравнении (2). Модельные смеси тем не менее могут использоваться и для вычисления таких традиционных величин, как энергозатраты на удаление молекулы, плазмохимический выход и т.п., традиционно используемых для количественной оценки параметров плазмы. Так, из выражения (1) следует $d[X_i]/dE = -k_i[R][X_i]$. Левая часть уравнения в таком виде при пересчете размерностей есть не что иное, как плазмохимический выход процесса удаления G [molecule/100 eV], связанный непосредственно с энергетической ценой удаления одной молекулы ε , [eV/molecule] = 100/ G . Значение плазмохимического выхода i -го компонента G_i прямо пропорционально \bar{k}_i и $k_{i,\text{toluene}}$. Значения энергетических параметров G и ε в значительной степени зависят от концентрации компонентов, поэтому их использование должно сопровождаться указанием концентрации компонентов. Используя энерговыход 140 J по данным, показанным на рис. 3, а–с, можно рассчитать энергетический плазмохимический выход на удаление компонента и они составят (компонент, G_i [molecule/100 eV] соответственно): толуол, 0.70; гексан, 0.70; бутилацетат, 0.54; бензол, 0.32; этилацетат, 0.24; ацетон, 0.16; ацетонитрил, 0.08. Очевидно, что реагент R в случае смесей расходуется на удаление всех компонентов сразу и в разной степени, поэтому с учетом нижнего уравнения системы (2) можно сделать вывод о том, что при достаточно большой концентрации всех компонентов дезактивационный член становится относительно малым, в результате можно принять

$$K_g[R] \approx \sum_{i=1}^N k_i[R][X_i], \quad (5)$$

тогда

$$G_g \approx G = \sum_{i=1}^N G_i, \quad (6)$$

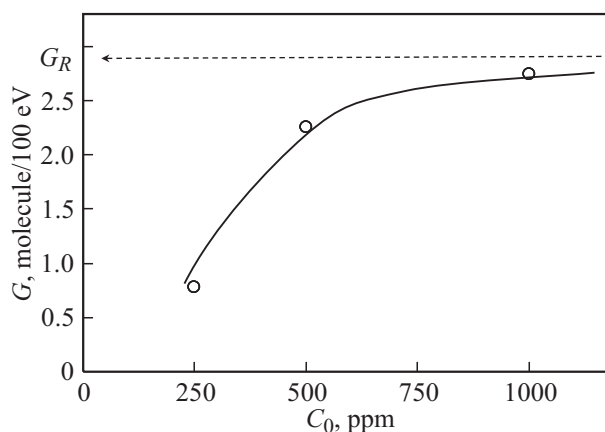


Рис. 6. Зависимость суммарного выхода G от начальной концентрации C_0 всех компонентов (ацетонитрила, ацетона, этилацетата, бензола, бутилацетата, гексана, толуола) по 250, 500 и 1000 ppm.

где G — обобщенный энергетический выход удаления смеси N компонентов. Для условий зависимостей, показанных на рис. 3, а, $G = 2.74$ molecule/100 eV. Эта величина зависит от начальной концентрации компонентов, как показано на рис. 6. Видно, что при увеличении концентрации значение G стремится к некоторой величине, она и будет составлять G_g . Эта величина может быть выбрана как критерий для сравнения эффективности различных установок, методов и условий проведения процессов (состава газовых смесей, влияние добавок и т.п.). В том случае, если используется смесь компонентов с максимальным разнообразием химических свойств, G_g может стать „диверсифицированным энергетическим выходом процесса удаления“, характеризующим универсальность и эффективность выбранного метода, так как в этом случае достигается „перехват“ значительной части активных частиц плазмы.

Аналогичные оценки приведены и для „Смеси II“, состоящей из хлорсодержащих углеводородов по условиям зависимости, показанной на рис. 4, а. Для компонентов получены следующие значения (компонент, G_i [molecule/100 eV] соответственно): CCl_4 , 0.15; CHCl_3 , 0.25; CH_2Cl_2 , 0.35; $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 0.62. Суммарный выход $G = 1.37$ molecule/100 eV. Зависимость, полученная для низких концентраций, показанная на рис. 4, б, однако, свидетельствует о том, что характер концентрационных зависимостей значительно меняется при уменьшении концентрации компонентов, что видно по данным рис. 4 на примере зависимостей для $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Это говорит, возможно, о превалировании одного механизма над другим в различных условиях. Например, это можно объяснить значительным вкладом процессов диссоциативного прилипания для молекул хлоруглеводородов в случае с малыми концентрациями. О подобных процессах см. [22]. По аналогии со „Смесью I“ может быть проведена оценка параметров относительной реакционной способности. Однако следу-

ет иметь в виду, что в данном случае относительная реакционная способность компонентов меняется значительно с изменением концентрации, что говорит о том, что допущение о некоем едином псевдореагенте R неприменимо, необходимо рассмотрение нескольких реагентов R_i .

Относительная реакционная способность каждого из компонентов легко может быть посчитана, так как она пропорциональна G_i . С учетом зависимости G от концентраций, показанных на рис. 4, можно говорить о том, что данная величина не достигла максимума. Некоторая разница значений обобщенных выходов G — 2.74 и 1.37 molecule/100 eV для „Смеси I“ и „Смеси II“ соответственно говорит и о более низкой реакционной способности хлорированных углеводородов к компонентам плазмы импульсного коронного разряда.

Исходя из полученных результатов для конкретных смесей, можно выделить несколько важных закономерностей. Увеличение числа атомов водорода в молекуле уменьшает устойчивость соединения по отношению к компонентам плазмы, генерируемым импульсным коронным разрядом. Наличие электронно-акцепторных заместителей, таких как $-CO$ и $-CN$, напротив, увеличивает устойчивость соединения. Для исследования влияния различных заместителей на реакционную способность следует подбирать соответствующие смеси под конкретные задачи.

Очевидно, что для использования смеси в качестве количественного критерия эффективности следует подбирать специальные модельные смеси, обладающие максимальным разнообразием химических свойств и минимально воздействующие друг на друга. Поиск таких смесей — творческая задача будущих исследований.

Заключение

Таким образом, предлагаемый метод многокомпонентных стандартных смесей позволяет оценивать качественные и количественные характеристики плазмы импульсного коронного разряда. Данные выводы могут использоваться и для характеристики других методов генерирования ННП и сравнения их.

В роли качественной характеристики предлагается использовать так называемый „толуольный коэффициент“, позволяющий оценивать реакционную способность компонента относительно толуола. Зависимость этого коэффициента от используемого электрофизического метода может говорить о превалировании тех или иных процессов, ведущих к снижению концентраций компонентов.

В роли количественной характеристики выбранного метода может использоваться так называемый „диверсифицированный выход процесса удаления“, измеренный при относительно высоких концентрациях компонентов.

Функциональный состав компонента влияет на его устойчивость к компонентам ННП. Так, компоненты,

содержащие алифатические заместители, обладают повышенной реакционной способностью по отношению к плазме коронного разряда. Другими словами, чем больше соединение имеет связей $C-H$, тем оно менее устойчиво. Функциональные группы, такие как CN (нитрил) и CO (карбонил), напротив, увеличивают устойчивость компонента, вероятно из-за оттягивания электронной плотности от соседних алифатических заместителей.

В ряду хлорированных углеводородов количество связей $C-H$ также прямо влияет на нестабильность соединения: чем больше этих связей, тем менее устойчив компонент к действию плазмы импульсного коронного разряда.

Вопрос об оптимальном составе тестирующей модельной смеси остается открытым.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-0006 при поддержке РФФИ (проект № 17-08-01212а).

Список литературы

- [1] *Vandenbroucke A.M., Morent R., De Geyter N. et al.* // J. Hazard Mater. 2011. Vol. 195. P. 30–54.
- [2] *Penetrante B.M., Schultheis S.E.* (Eds.) Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control. NATO ASI. Ser. B. Heidelberg: Springer, 1993. Vol. 634. Pt. A. 398 p. Pt. B. 397 p.
- [3] *Акишев Ю.С., Клушин В.Н., Трушкин Н.И.* // Мир измерений. 2010. № 4. С. 19–21.
- [4] *Schmidt M., Brandenburg R., Jögi I., Hotub M.* // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 12. P. 3745–3754.
- [5] *Xiao G., Xu W., Ni M. et al.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2014. Vol. 34. P. 1033–1065.
- [6] *Fridman A.* Plasma Chemistry. Cambridge University Press, 2008. 978 p.
- [7] *Ojala S., Pitkäaho S., Laitinen T. et al.* // Top. Catal. 2011. Vol. 54. P. 1224–1256.
- [8] *Chen H.L., Chang M.B., Lee H.M. et al.* // Environmental Science and Technology. 2009. Vol. 43. N 7. P. 2216–2227.
- [9] *Parvulescu V.I. et al.* Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids. Wiley, VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.
- [10] *Филатов И.Е., Уварин В.В., Кузнецов Д.Л.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 18. С. 1–9.
- [11] *Филатов И.Е., Уварин В.В., Кузнецов Д.Л. и др.* // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 9/3. С. 155–158.
- [12] *Кузнецов Д.Л., Филатов И.Е., Уварин В.В. и др.* // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 3/2. С. 154–157.
- [13] *Рукин С.Н.* // ПТЭ. 1999. № 4. С. 5–36.
- [14] *Yan K., Heesch E.J.M., Pemen A.J.M., Huijbrechts P.A.H.J.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2001. Vol. 21. N 1. P. 107–137.
- [15] *Rudolf R., Francke K.-P., Miessner H.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2002. Vol. 22. N 3. P. 401–412.
- [16] *Кольман Е.В., Филатов И.Е.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 8. С. 62–66.
- [17] *Kolman E.V., Filatov I.E.* // J. Phys.: Conference Ser. 2006. Vol. 44. P. 155–161.
- [18] *Magureanu M., Mandache N.B., Gaigneaux E. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. N 12. P. 12330.

- [19] Трушкин А.Н., Грушин М.Е., Кочетов И.В. и др. // Физика плазмы. 2013. Т. 39. № 2. С. 193–209.
- [20] Zhang X., Feng W., Yu Z. et al. // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 10. P. 1377–1382.
- [21] Новоселов Ю.Н., Сурков Ю.С., Филатов И.Е. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 13. С. 23–28.
- [22] Barszczewska W., Kopyra J., Wnorowska J., Szamrej I. // J. Phys. Chem. A. 2003. Vol. 107. P. 11427–11432.