

04.1

Метод конкурирующих реакций в исследовании процессов удаления паров ненасыщенных органических соединений в воздухе под действием плазмы импульсного разряда

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

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: fil@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 11 июня 2019 г.

В окончательной редакции 30 августа 2019 г.

Принято к публикации 25 октября 2019 г.

Для исследования эффективности удаления паров летучих органических соединений из воздушных потоков при воздействии плазмы импульсных разрядов предлагается метод конкурирующих реакций. Используя в составе модельной смеси соединения с известными параметрами, можно оценивать аналогичные параметры других соединений с применением хроматографического метода анализа, не обладающего высоким временным разрешением. На примере паров стирола и метилметакрилата показано, что для ненасыщенных соединений их относительная реакционная способность в плазме разряда хорошо коррелирует с отношением констант скоростей их реакций с озоном.

Ключевые слова: коронный разряд, неперелетные летучие органические соединения, метод конкурирующих реакций.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48954.17922

Электрические разряды широко используются для очистки воздуха от паров летучих органических соединений (ЛОС) [1–3]. Исследование взаимодействия компонентов плазмы, генерируемой разрядами, с ЛОС связано с рядом проблем. Так, математическое моделирование процессов очистки воздуха затруднено из-за отсутствия данных о константах скоростей. Данные, полученные разными исследователями, трудно сравнивать из-за различных условий и больших погрешностей анализа. Ранее предложена методика, основанная на применении специальных модельных смесей [4,5], которая позволяет частично устранить эти недостатки. Используя смесь компонентов в равных условиях, можно сравнивать их реакционную способность и проводить относительные измерения с высокой точностью. Используя компонент с известными свойствами, можно оценить относительно него реакционные параметры других компонентов. Такой прием известен как метод конкурирующих реакций. В настоящей работе продемонстрированы возможности метода для исследования конверсии соединений в потоке воздуха в плазме импульсного разряда. В качестве объектов исследования выбраны ненасыщенные соединения: стирол и метилметакрилат (ММА), известные как мономеры для получения пластмасс. Двойная связь обеспечивает повышенную реакционную способность таких соединений по отношению к озону [6–8]. Известно, что кислород воздуха дезактивирует высокоактивный атомарный кислород, генерируемый разрядом, с образованием озона (O_3). Реакционная способность O_3 недостаточна для обеспечения удаления большинства ЛОС. Для активации процессов окисления O_3 *in situ* применяются комбинированные плазмокаталитические методы [2,3], однако для исследования механизмов взаи-

модействия ЛОС с компонентами плазмы в газовой фазе лучше подходят некаталитические методы.

В эксперименте использовалась установка [4]. Параметры разряда были следующими: амплитуда импульса напряжения 120 kV, длительность 20 ns, амплитуда тока 300 А. Энергия импульса E_p вычислялась из осциллограмм $U(t)$ и $I(t)$ для каждой серии импульсов по формуле $E_p = \int U(t)I(t)dt$. Воздушная смесь обрабатывалась серией импульсов с частотой следования $f = 10$ Hz. Длительность серии составляла $t = 1$ min, пауза между сериями имела длительность 4 min и была необходима для выполнения анализа методом газожидкостной хроматографии. Удельная энергия E вычислялась для серии импульсов по формуле $E = E_p f t / V$, где V — объем газовой системы установки, $V = 261$. Содержание O_3 оценивалось по поглощению на длине волны 255 nm с помощью спектрофотометра „Specord-200“ с газовой кюветой толщиной 1 cm с использованием таблиц поглощения [9]. На рис. 1, а показаны зависимости содержания стирола (X_1) (1) и ММА (X_2) (2) от удельной энергии E и приведена оценка плазмохимического выхода озона G_{O_3} в чистой воздушной смеси (3). Плазмохимические выходы G [mol/100 eV] для удобства приведены на рис. 1, а с пересчетом размерностей: $1 \text{ ppm} \cdot 1 \cdot \text{J}^{-1} = 0.433 \text{ mol}/100 \text{ eV}$. Кривые 3.1 и 3.2 показывают наработку O_3 в присутствии стирола и ММА соответственно. Стехиометрию реакции O_3 можно оценить графически, как показано штриховыми линиями на рис. 1, а: расчеты показывают, что одна молекула O_3 участвует в удалении 0.86 и 0.92 молекул стирола и ММА соответственно. Очевидно, что O_3 может расходоваться в неучтенных процессах, например при окислении побочных продуктов. Различие

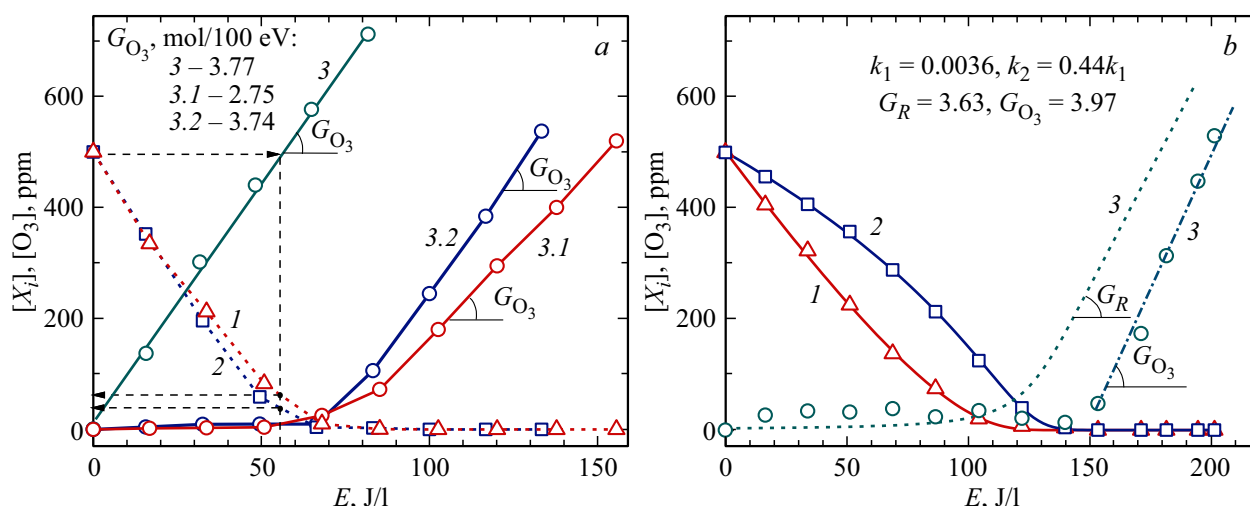


Рис. 1. *a* — изменение концентраций $[X_i]$ и $[O_3]$ в зависимости от удельной энергии E в воздухе для стирола (1), MMA (2), озона в чистом воздухе (3), озона в присутствии стирола (3.1) и озона в присутствии MMA (3.2). *b* — изменение концентраций $[X_i]$ и $[O_3]$ в зависимости от удельной энергии E в воздухе при одновременном присутствии стирола и MMA для стирола (1), MMA (2) и озона (3). Символы — эксперимент, линии — расчет.

наклона кривых 3.1 и 3.2 наработки O_3 после удаления основного компонента также свидетельствует о его расходовании в дополнительных неучтенных процессах. Близость зависимостей 1 и 2 на рис. 1, *a* объясняется тем, что используемая методика анализа не позволяет оценивать реальную скорость взаимодействия компонентов: за время анализа успевают осуществиться и медленные процессы с характерными временами вплоть до десятков секунд. Это принципиальное ограничение „медленного“ метода анализа с помощью газожидкостной хроматографии. Учет этой особенности позволяет более точно интерпретировать результаты. Один из вариантов исследования „быстрых“ процессов с помощью „медленных“ методов анализа состоит в использовании смеси компонентов в равных условиях. Так, использование смеси паров стирола и MMA позволяет увидеть различие их реакционной способности в явном виде. На рис. 1, *b* символами показаны экспериментальные результаты. Для объяснения закономерностей удобно использовать формальный подход [4,5,10]. Концентрация примеси $[X_i]$ в зависимости от введенной в единицу объема газа удельной энергии E упрощенно описывается системой уравнений

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

где $[R]$ — концентрация формального реагента, k_i — искомые константы, i — номер компонента, N — число компонентов, G_R — плазмохимический выход реагента R . Для оценки величин констант k_i можно использовать экспериментальные точки зависимостей $[X_i]$ от E , представленные на рис. 1, *b*. Для

решения обратной задачи системы уравнений (1) использовалось начальное приближение $G_R \approx \sum_{i=1}^N \Delta[X_i]/\Delta E$ при $E = 0.1E_{\max}$. С учетом закона действующих масс $k_j/k_i \approx [X_i]\Delta[X_j]/([X_j]\Delta[X_i])$. Вычисление безразмерной величины k_j/k_i является основой метода конкурирующих реакций. В работе [8] данный метод используется для вычисления констант скоростей различных ненасыщенных соединений с озоном. Обратная задача для системы уравнений (1) при $N = 2$ решалась в пакете MathCAD Prime 5.0 с аппроксимацией методом наименьших квадратов [11]. На рис. 1, *b* сплошными линиями показан результат моделирования, соответствующий найденным константам: $k_1 = 3.55 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{J} \cdot \text{ppm}^{-1}$ и $k_2 = 1.56 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{J} \cdot \text{ppm}^{-1}$ для стирола и MMA соответственно. Уточнено значение $G_R = 3.63 \text{ mol}/100 \text{ eV}$. Из зависимостей следует, что основной частью формального реагента R для данного класса соединений является O_3 . Смещение восходящей ветви кривой 3 для озона вправо указывает на то, что в нижней части уравнения (1) учтены не все процессы, ведущие к дополнительному расходованию O_3 . Важность измерения соотношения констант k_2/k_1 , а не их абсолютных значений показана на рис. 2, *a*, где приведен фрагмент области данных, в которой концентрации $[X_i]$ и $[R]$ сравнимы. Так, увеличение абсолютных значений констант k_1 и k_2 при найденном при вычислении значении $k_2/k_1 = 0.44$ даже на два порядка при сохранении их соотношения практически не сказывается на зависимости для стирола и находится в пределах характерной погрешности анализа для MMA. Таким образом, используемый „медленный“ метод газожидкостной хроматографии дает возможность надежно определять соотношение констант k_2/k_1 , однако не позволяет определять точные значения этих констант. На рис. 2, *b* приведены экспериментальные

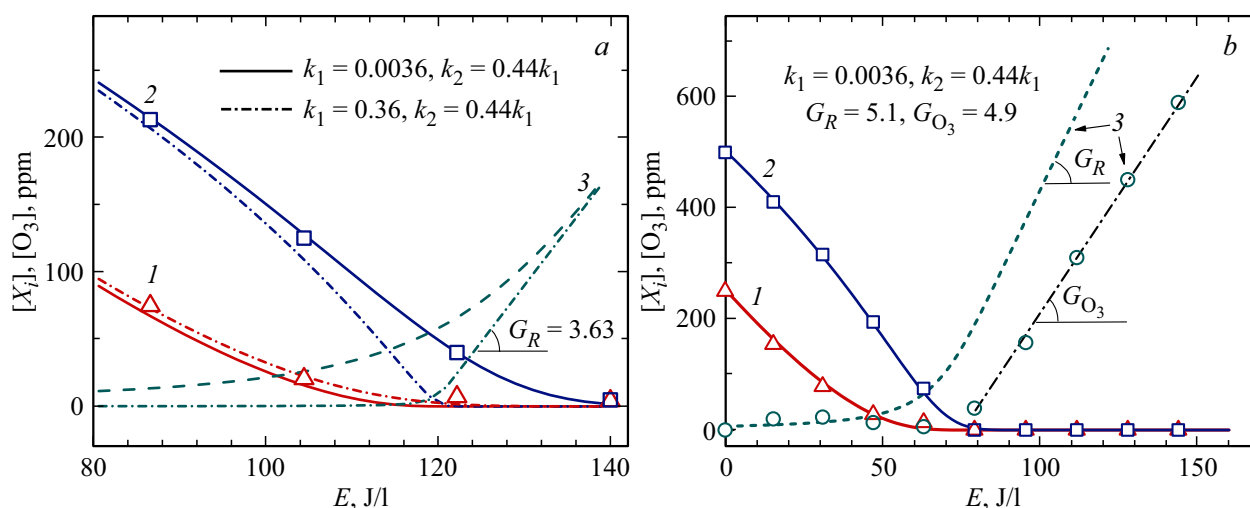


Рис. 2. *a* — фрагмент области данных, представленной на рис. 1, *b*. Символы — эксперимент, сплошные линии — расчет, штрихпунктирные — расчет при увеличении констант k_1 и k_2 в 100 раз. *b* — то же, что на рис. 1, *b*, при других начальных концентрациях стирола и ММА.

данные для других начальных концентраций компонентов, а значение констант взято из решения обратной кинетической задачи (условия рис. 1, *b*), при этом наблюдается хорошее согласие эксперимента с вычисленными значениями. Отношение констант k_2/k_1 хорошо согласуется с отношением констант скоростей взаимодействия стирола (k_{St}) и ММА (k_{MMA}) с озоном: $k_{St} = 1.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [12], $k_{MMA} = 6.7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ [7]. При этом $k_{MMA}/k_{St} = 0.45$, что очень близко к значению $k_2/k_1 = 0.44$. С использованием констант k_{St} и k_{MMA} решалась прямая кинетическая задача с учетом специфики измерения (1 min — работа, 4 min — пауза). Если принять $R \equiv O_3$ и $G_R \equiv G_{O_3}$, исходя из условий, представленных на рис. 1, *b*, можно решить кинетическое уравнение, аналогичное системе уравнений (1). На рис. 3 линиями показаны расчетные данные, символами обозначены экспериментальные точки, аналогичные условиям, приведенным на рис. 1, *b*. Видно, как меняется концентрация компонентов во время рабочего цикла и во время паузы. Характерные времена реакции O_3 в области сравнимых концентраций X_i и O_3 достигают нескольких десятков секунд, и проявляется общий второй порядок процесса, в то время как в области начальных концентраций процесс удаления примеси хорошо описывается прямой (нулевой порядок).

Таким образом, показано, что основным действующим агентом при удалении ненасыщенных соединений с помощью импульсного разряда в воздухе является озон. Применяемый метод конкурирующих реакций позволяет с высокой точностью оценивать реакционную способность органического соединения по отношению к компонентам плазмы, если это соединение используется в смеси с другим соединением, параметры для которого известны. Этот метод позволит получать необходимые параметры для значительного количества ЛОС без ис-

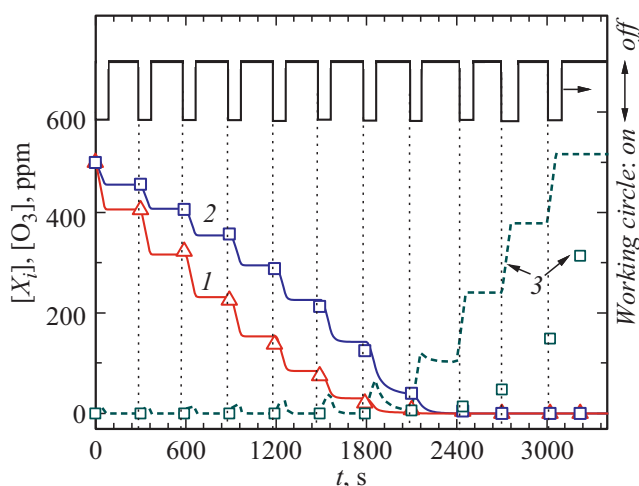


Рис. 3. Изменение концентраций $[X_i]$ и $[O_3]$ в зависимости от времени t в воздухе для стирола (1), ММА (2) и озона (3) с учетом специфики измерения (1 min — работа, 4 min — пауза, как показано на диаграмме вверху, правая ось ординат). Символы — эксперимент, линии — кинетические расчеты.

пользования дорогостоящей техники исследования быстрых процессов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-08-01212а).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Vandenbroucke A.M., Morent R., De Geyter N., Leys C.* // J. Hazard. Mater. 2011. V. 195. P. 30–54.
DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2011.08.060
- [2] *Chung W.C., Mei D.H., Tu X., Chang M.B.* // Catal. Rev. 2019. V. 61. N 2. P. 270–331.
DOI: 10.1080/01614940.2018.1541814
- [3] Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids / Eds P. Lukes, M. Magureanu, V.I. Părvulescu. Wiley-VCH, 2012. 401 p.
- [4] *Филатов И.Е., Уварин В.В., Кузнецов Д.Л.* // ЖТФ. 2018. Т. 88. В. 5. С. 702–710.
DOI: 10.21883/JTF.2018.05.45898.2421
- [5] *Filatov I.E., Uvarin V.V., Kuznetsov D.L.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. N 1. P. 012122.
DOI: 10.1088/1742-6596/1147/1/012122
- [6] *Poznyak T.I., Oria I.C., Poznyak A.S.* Ozonation in the gaseous phase // Ozonation and biodegradation in environmental engineering. Elsevier, 2019. P. 325–349.
DOI: 10.1016/B978-0-12-812847-3.00021-4
- [7] *Le Person A., Eyglunet G., Daële V., Mellouki A., Mu Y.* // J. Photochem. Photobiol. 2008. V. 195. N 1. P. 54–63.
DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2007.09.006
- [8] *Al Mulla I., Viera L., Morris R., Sidebottom H., Treacy J., Mellouki A.* // ChemPhysChem. 2010. V. 11. N 18. P. 4069–4078.
DOI: 10.1002/cphc.201000404
- [9] *Molina L.T., Molina M.J.* // J. Geophys. Res.: Atmospheres. 1986. V. 91. N D13. P. 14501–14508.
DOI: 10.1029/JD091iD13p14501
- [10] *Yan K., Heesch E.J.M., Pemen A.J.M., Huijbrechts P.A.H.J.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2001. V. 21. N 1. P. 107–137.
DOI: 10.1023/A:1007045529652
- [11] *Korobov V.I., Ochkov V.F.* Chemical kinetics with Mathcad and Maple. Vienna: Springer, 2011. P. 115–156.
- [12] *Bernard F., Eyglunet G., Daele V., Mellouki A.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. N 32. P. 8376–8383.
DOI: 10.1021/jp104451v