

03;04

Макрокинетическое описание процессов удаления летучих органических примесей плазмохимическими методами

© Е.В. Кольман, И.Е. Филатов

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: fil@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 30 ноября 2004 г.

Приведена математическая модель процесса очистки газов плазмохимическими методами от органических газообразных примесей. Выделены критерии процесса очистки среды от примеси. Сравнение с экспериментом по конверсии стирола в ионизованном воздухе показало адекватность предложенного описания. Модель позволяет обобщать данные, полученные в отличающихся по составу газовых смесях, учитывая способ активации среды. Показано условие смены порядка реакции по веществу. Найденные закономерности послужат основой для создания перспективных методов очистки воздушных выбросов от токсичных соединений.

Введение. Интерес к изучению превращений летучих органических соединений в газовой фазе связан с многообразнейшей химией органических соединений и высокой лабильностью последних в низкотемпературной плазме. Летучие органические соединения являются компонентами воздушных выбросов предприятий химических производств. Для очистки воздуха от токсичных примесей с успехом могут использоваться электрофизические методы [1], реализующие набор плазмохимических реакций конверсии примесей в ионизованном воздухе. Отсутствие необходимых констант превращения, высокая степень неравновесности процессов затрудняют математическое моделирование процессов удаления органических соединений из газовой среды. Кроме того, высокое разнообразие методик генерирования плазмы, к сожалению, не позволяет проводить их корректное сравнение по значению энергетической эффективности. Для описания процессов использовался формальный подход, отражающий конверсию соединений в целом, учитывая основные направления взаимодействия, не выделяя конкретные химические реакции.

Математическая модель. Пусть газовая система состоит из двух компонентов: удаляемого вещества и среды (например, воздуха). При вводе энергии в среде генерируются активные частицы — участники плазмохимических реакций, которые в нашем представлении включены в понятие „псевдореагент“. Данные процессы описываются следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d[X]}{dW} = - \sum_{i=1}^N k_{1i} [X]^a [R_i]^b, \\ \frac{d[R_i]}{dW} = k - \sum_{i=1}^N k_{1i} [X]^a [R_i]^b - \sum_{i=1}^N k_{2i} [R_i]^b - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N k_{3ij} [A_j]^c [R_i]^b, \\ \frac{d[A_j]}{dW} = \sum_{i=1}^N k_{1i} [X]^a [R_i]^b - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N k_{3ij} [A_j]^c [R_i]^b, \end{cases} \quad (1)$$

$[X]$, $[R]$, $[A]$ — концентрация удаляемого вещества, псевдореагента и продуктов соответственно. N — количество выделенных процессов; a , b и c — порядок реакции по веществу, реагенту и продуктам соответственно; k — константа наработки реагента, k_{1i} , k_{2i} , k_{3ij} — коэффициенты, характеризующие вклад энергии в данный процесс, W — энергия, вводимая в единицу объема газа. Ограничимся следующими процессами: удаление вещества с константой k_1 — суммарный коэффициент всех процессов взаимодействия примеси с псевдореагентом, наработка псевдореагента за счет ввода энергии в систему с константой k и двумя каналами расходования псевдореагента: на удаление вещества и побочный — на взаимодействие с компонентами среды с суммарной константой k_2 . Изменение концентрации реагента равно нулю (условие стационарности):

$$\begin{cases} \frac{dX}{dW} = -k_1RX, \\ \frac{dR}{dW} = k - k_1RX - k_2R = 0. \end{cases} \quad (2)$$

Решение системы уравнений, где X_0 — начальная концентрация:

$$X_0 - X + \frac{k_2}{k_1} \ln \frac{X_0}{X} = kW. \quad (3)$$

Зависимость концентрации в явном виде $X = (k_2/k_1)A$, где

$$A = \text{Lambert } W\left(\frac{k_1}{k_2}X_0 \exp\left(\frac{k_1}{k_2}(X_0 - kW)\right)\right),$$

$$\text{Lambert } W(x) \exp(\text{Lambert } W(x)) = x.$$

Попытки кинетического описания процессов, протекающих в газовой системе, были сделаны в работе [2], но авторы ограничились лишь рассмотрением одноканального, приоритетного в том или ином случае расходования радикалов, активных частиц, генерируемых реактором со стримерной короной. Основным критерием эффективности процесса удаления примеси является β — характеристическая энергии (в J/l):

$$\beta = \frac{1}{\frac{d(\ln \frac{X_0}{X})}{dW}} = \frac{k_2(1+A)}{kk_1}, \quad \beta_0 = \lim_{X_0 \rightarrow 0} \beta = \frac{k_2}{kk_1} = \frac{1}{\alpha k} \quad (4)$$

— минимальная характеристическая энергия метода по веществу, β_0 аналогична величине, введенной в работе [2]; меньшему значению β соответствует более высокая эффективность метода; $\alpha = \frac{k_1}{k_2}$ — коэффициент направленности процесса. С ростом X_0 , $\beta = \beta(X_0)$ переходит в прямую, с коэффициентом наклона $\gamma = 1/k$ — коэффициент эффективности ввода энергии.

На рис. 1 представлены теоретические зависимости $\beta = \beta(X_0)$. Видно, что происходит смена порядка реакции по удаляемому веществу при $X_0 \approx R$, $R = kW$ — концентрация формального реагента. Разный наклон прямых при больших начальных концентрациях удаляемой примеси отражает зависимость от метода генерирования активных частиц. Можно определить следующие параметры процесса удаления примеси в воздухе: $\eta \equiv 1 - \frac{X}{X_0}$ — степень очистки газа и затраты энергии на удаление одной молекулы

$$\varepsilon = \frac{1}{k} - \frac{\beta_0 \ln(1 - \eta)}{\eta X_0}$$

при условии, что нет смены механизма реакции. Отклонение экспериментальных данных от полученных зависимостей будет свидетельствовать о наличии другого механизма (например, цепного и др.).

Эксперимент. Для качественной оценки предложенной математической модели рассматривались экспериментальные данные работы [3].

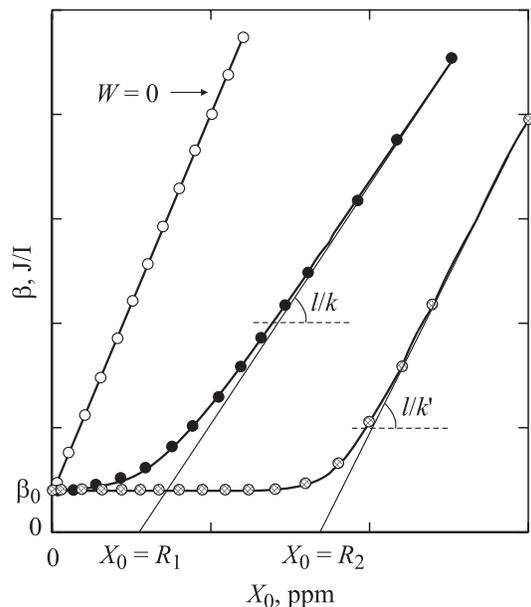


Рис. 1. Теоретические зависимости характеристической энергии от начальной концентрации удаляемой примеси.

Эксперименты по конверсии паров стирола импульсным пучком электронов выполнялись на установке, состоящей из малогабаритного ускорителя РАДАН [4] и газовой камеры с системой прокачки газовой смеси, также использовалась установка на основе стримерного коронного разряда, параметры установки в работе [3].

На рис. 2 представлены опытные данные, свидетельствующие о явно выраженной зависимости параметра β от начальной концентрации стирола X_0 , отражены основные критерии протекания процесса конверсии стирола. Четко видна область, в которой первый порядок реакции по стирулу изменяется на нулевой, при $X_0 \rightarrow \infty$ концентрация уменьшается по линейному закону $X = X_0 - kW$. Разная величина наклона прямой $\beta = \beta(X_0)$ при больших X_0 отражает различные способы воздействия на систему. Анализ расчетных значений и эксперимента подтверждает качественный характер зависимостей. Для количественных оценок

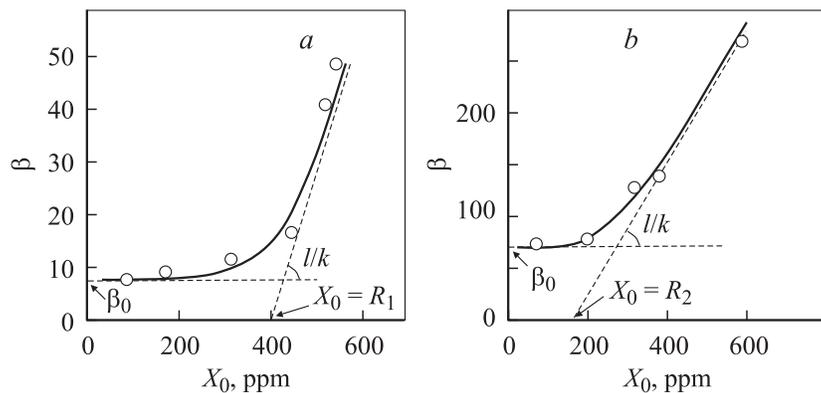


Рис. 2. Экспериментальные зависимости параметра β от начальной концентрации стирола X_0 : *a* — электронный пучок, *b* — стримерная корона.

необходимо ввести еще один критерий — коэффициент, связанный с облучаемой областью рабочего объема.

Выводы. Предложена математическая модель, качественно описывающая процессы конверсии органических примесей под действием импульсных электронных пучков и разрядов. Выделены критерии процесса конверсии примеси: минимальная характеристическая энергия метода по веществу, коэффициент эффективности ввода энергии, концентрация формального реагента. Сформулированы условия смены порядка реакции по удаляемому веществу.

Список литературы

- [1] *Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control* / В.М. Penetrante, S.E. Chultheis Eds. NATO ASI Ser. B. Heidelberg: Springer, 1993. V. 634. Pt A. 398 p.; Pt B. 397 p.
- [2] Yan K., Heesch E.J.M., Pemen A.J.M., Huijbrechts P.A.H.J. // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2001. V. 21. N 1. P. 107–137.
- [3] Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. // *ДАН*. 2002. Т. 382. № 4. С. 1–5.
- [4] Ельчанинов А.С., Котов А.С., Шнак В.Г. и др. // *Электронная техника*. 1987. Сер. 4. В. 2. С. 33–37.