

03:04

Очистка воздуха от многокомпонентных примесей летучих органических соединений импульсным коронным разрядом

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

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

Поступило в Редакцию 17 февраля 2016 г.

С помощью модельных смесей проведено исследование относительной эффективности удаления примесей в воздушном потоке, обрабатываемом импульсным коронным разрядом. Предложена методика, позволяющая прямым образом определять влияние строения соединения на его реакционную способность. Для каждого из компонентов предложен способ вычисления относительного энергетического параметра, характеризующий реакционную способность компонента по отношению к выбранному методу. Данный подход позволяет значительно интенсифицировать процесс исследования энергетических параметров удаления примесей, а также может стать критерием оценки эффективности различных методов, использующих неравновесную плазму для очистки воздуха от летучих примесей.

В последнее время возрос интерес к использованию различного рода электрических разрядов для очистки воздуха от вредных летучих примесей [1,2]. Использование низкотемпературной плазмы (НТП) разрядов позволяет удалять примеси без существенного нагрева газовой смеси, что позволяет экономить энергию при осуществлении процесса [3]. Механизм удаления примеси и, как следствие, качественный и

количественный состав продуктов превращения зависят как от свойств источника низкотемпературной плазмы, так и от химической природы удаляемого соединения. Математическое моделирование элементарных процессов удаления летучих органических соединений (ЛОС) затруднено из-за отсутствия необходимых кинетических констант. Кроме того, различные вариации методов с использованием низкотемпературной плазмы разрядов и разнообразие исследуемых ЛОС не позволяют осуществлять корректное сравнение эффективности удаления ЛОС в сходных условиях. На наш взгляд, решить ряд вышеуказанных проблем может применение для исследования специально подобранных модельных смесей, что позволит непосредственно сравнивать реакционные способности компонентов смесей между собой в условиях конкретного метода генерирования НТП атмосферного давления. Функциональный состав модельных смесей может также дать косвенную информацию о механизмах превращения компонентов без исследования быстропротекающих элементарных процессов. В данной работе представлены результаты использования импульсного коронного разряда для исследования относительной реакционной способности паров распространенных растворителей. В качестве основы газовой среды применялся сухой воздух. Найденные закономерности анализировались методом формальной кинетики с целью нахождения необходимых энергетических параметров процесса. Данный подход может применяться для исследования процессов конверсии сложных смесей с самыми различными источниками неравновесной НТП.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Более подробное описание установки дано в работе [4]. Основу установки составлял плазмохимический реактор (ПХР) 1 диаметром 205 mm, общий объем газовой системы ПХР — 26 л. Питание разряда осуществлялось от высоковольтного генератора СМ-4Н [5] 2. Центральный потенциальный 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. Параметры разряда, измеряемые с помощью осциллографа Tektronix TDS-5054B с соответствующими схемами согласования, зависели от газового состава внутри разрядной камеры и составляли для описываемых здесь экспериментов: ток, амплитуда 750 А; напряжение, амплитуда 120 kV; длительность импульса напряжения на полувывоте 20 ns; энергия импульса 0.6 J; частота повторения импульсов 10 Hz. Встроенным вентилятором 9 обеспечивалось эффективное перемешивание

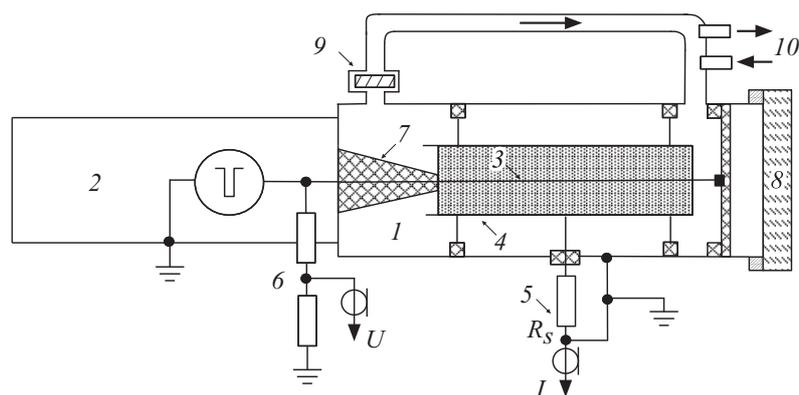


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки: 1 — камера ПХР; 2 — генератор СМ-4Н; 3 — потенциальный электрод (катод), 4 — внешний электрод (анод), 5 — шунт; 6 — делитель напряжения; 7 — изолятор; 8 — смотровое окно; 9 — вентилятор; 10 — отбор пробы на дозирующую петлю хроматографа.

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 количествах 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 нами был выбран ряд широко известных растворителей для лакокрасочных материалов, при этом специально выбирались молекулярные структуры с плавным изменением строения, чтобы можно было делать выводы о влиянии функционального строения соединения на реакционную способность. Так, была выбрана смесь растворителей следующего ряда: 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). На рис. 2 показаны характерные зависимости изменения концентрации каждого компонента от введенной в газ

энергии E . Продукты реакции представляли, по-видимому, CO_2 , H_2O и нелетучие окисленные и полимерные продукты, не фиксируемые используемой хроматографической методикой.

Концентрационные зависимости анализировались методами формальной кинетики [6–9]. Кинетическое уравнение удаления примеси для реакций первого порядка может быть записано 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 единицу времени dt вводится одно и то же количество энергии dE , кинетическое уравнение может быть записано в виде уравнения с использованием энергии как независимой координаты с соответствующим пересчетом размерностей. Так как $dE/dt = \text{const}$, то $d[X_i]/dt = d[X_i]/dt \cdot dt/dE \Rightarrow d[X_i]/dE = -\beta_i[R_i][X_i]$, β_i — характеристическая энергия удаления i -й примеси, R_i — i -й псевдореагент. При $[R_i] \gg \gg [X_i]$ решением уравнения является характерная зависимость вида $[X] = [X_0]e^{-\beta E}$, которой многие авторы аппроксимируют концентрационные зависимости удаления примесей. Для того чтобы рассмотреть процесс с участием множества примесей, следует иметь в виду, что каждая из примесей, в общем виде, имеет индивидуальную структуру, поэтому с ней могут реагировать различные реагенты 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 материального 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

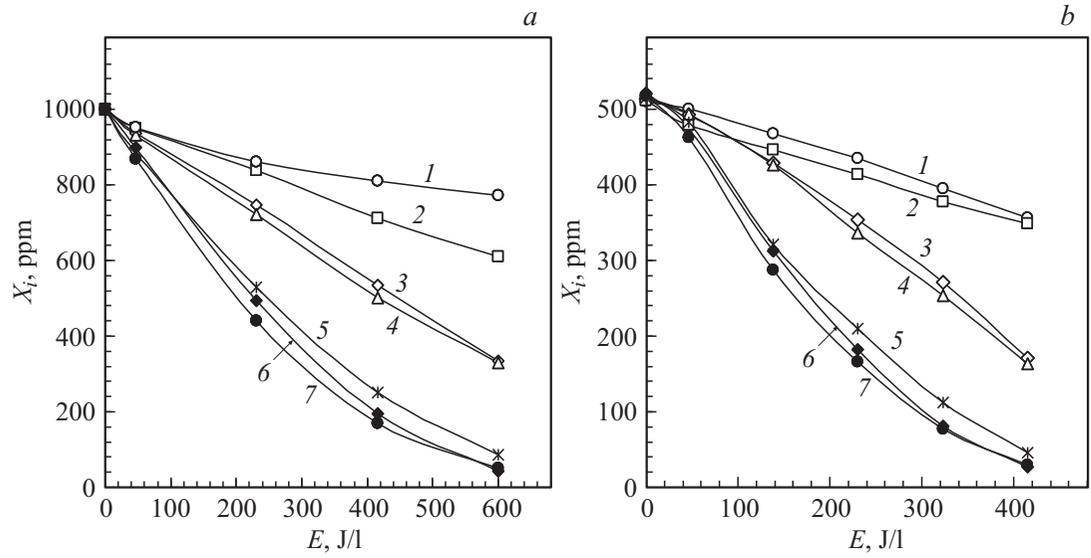


Рис. 2. Зависимости концентраций компонентов смеси X_i от введенной в газ энергии E . a, b — для начальных концентраций всех компонентов 1000 и 500 ppm соответственно. Цифрами обозначены зависимости: 1 — ацетонитрил, 2 — ацетон, 3 — этилацетат, 4 — бензол, 5 — бутилацетат, 6 — гексан, 7 — толуол.

выражения — расход псевдореагента R на процессы удаления примесей X_i с соответствующими константами k_i . В условиях стационарности количество наработанного реагента R и количество прореагировавшего реагента R равны, поэтому нижнее уравнение системы (2) можно приравнять нулю:

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

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. Таким образом, даже не зная особенностей конкретных элементарных процессов и конкретных значений кинетических констант, можно получать необходимые сведения для разработчиков очистных технологий. По сути, речь идет о применении метода конкурентной реакционной способности. Важно также, что при исследовании многокомпонентных смесей можно 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 недостающие величины искомых 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. 2. 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 как величины $\Delta X_i/\Delta E [X_i]$. Используя данные после введенной в газ энергии $\Delta E = 300 \text{ J/l}$, можно определить текущие значения концентрации X_i и ΔX_i и вычислить это выражение для каждой примеси. Из констант k_i для каждого X_i вычисляется относительная

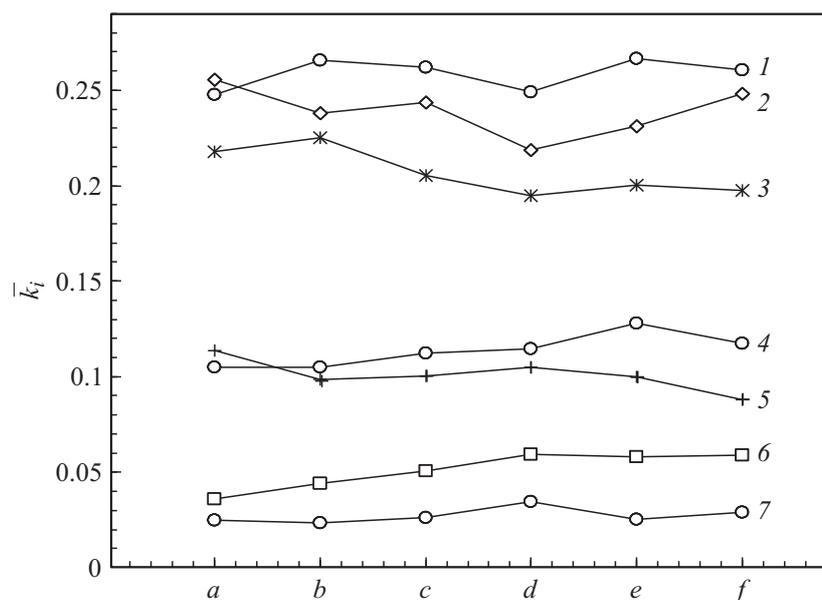


Рис. 3. Зависимость нормированной относительной реакционной способности k_i для компонентов, буквами оси X обозначены смеси различного состава: *a* — всех компонентов по 0.1 ml, что соответствует концентрациям компонентов: ацетонитрил — 1652 ppm, ацетон — 1170 ppm, этилацетат — 882 ppm, бутилацетат — 653 ppm, бензол — 969 ppm, гексан — 654 ppm, толуол — 810 ppm; *b* — та же смесь, разбавленная в 2 раза; *c* — та же смесь, разбавленная в 7 раз; *d, e, f* — концентрации всех компонентов — по 1000, 500 и 250 ppm соответственно. Номера графических зависимостей соответствуют следующим компонентам: 1 — толуол, 2 — гексан, 3 — бутилацетат, 4 — бензол, 5 — этилацетат, 6 — ацетон, 7 — ацетонитрил.

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 $[R]$. Корректность допущений, сле-

ланных в предыдущих выражениях, была проверена многочисленными экспериментами. Так, на рис. 3 показаны значения \bar{k}_i для концентрационных зависимостей, как показанных на рис. 2, так и полученных в других экспериментах с различными значениями начальных концентраций компонентов примесей. Видно, что значения \bar{k}_i 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 за малое количество проведенных экспериментов. Выбранный нами ряд исследуемых соединений предполагал отсутствие взаимного активного влияния примесей друг на друга. Это, строго говоря, далеко не всегда выполняется, поэтому в дальнейшем представляет интерес исследование процессов, в которых примеси активно влияют друг на друга.

Проведенные эксперименты позволили также сделать некоторые выводы о влиянии строения компонента на его реакционную способность. Так, компоненты, содержащие алифатические заместители, обладают повышенной реакционной способностью по отношению к плазме коронного разряда. Другими словами, чем больше соединение имеет связей С–Н, тем оно менее устойчиво. Об этом свидетельствует уменьшение устойчивости бутилацетата по отношению к этилацетату и уменьшение устойчивости толуола по отношению к бензолу. Вместе с тем группы типа CN (нитрил) и CO (карбонил) увеличивают устойчивость соединения, вероятно, из-за оттягивания электронной плотности от соседних заместителей. Подбор специальных модельных смесей делает возможным использование метода конкурентной реакционной способности для исследования тонких процессов влияния строения соединения на реакционную способность.

Таким образом, метод модельных смесей сложного состава позволяет добиться ряда преимуществ при исследовании процессов очистки воздуха от ЛОС с применением неравновесной плазмы:

1. Модельные смеси дают возможность непосредственно наблюдать различие реакционной способности каждого из компонентов к выбранному методу и выбранным условиям. Изменение условий (например, изменение газового состава основной смеси) будет изменять

и относительные реакционные способности каждой из примесей; это позволяет получать значительную информацию о механизмах превращения компонентов без привлечения сложной и дорогой аппаратуры для исследования элементарных процессов в реальном времени.

2. Модельные смеси могут применяться для сравнения альтернативных различных методов, использующих неравновесную низкотемпературную плазму. Различия методов на смесях будут проявляться более явно.

3. Метод модельных смесей, являясь вариантом метода конкурентной реакционной способности, позволяет максимально интенсифицировать процессы исследования конверсии примесей под действием неравновесной низкотемпературной плазмы. Несмотря на то что метод не дает прямых сведений об элементарных процессах, с его помощью можно получить ряд ценных аналитических констант, необходимых для расчета энергетических параметров процессов очистки воздуха.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-0006 при поддержке РФФИ (проект № 13-08-00975а).

Список литературы

- [1] *Venderbroucke A.M., Morenet R., Geyter N., Leys C.* // J. Hazard. Mat. 2011. V. 195. P. 30–54.
- [2] *Parvulescu V.I. et al.* Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids. Wiley, VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.
- [3] *Penetrante B.M., Schultheis S.E.* (Eds.) Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control. NATO ASI. Ser. B. Heidelberg: Springer, 1993. V. 634. Pt. A. 398 p. Pt. B. 397 p.
- [4] *Кузнецов Д.Л., Филатов И.Е., Уварин В.В. и др.* // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 3/2. С. 154–157.
- [5] *Рукин С.Н.* // ПТЭ. 1999. № 4. С. 5–36.
- [6] *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.
- [7] *Rudolf R., Francke K.-P., Miessner H.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2002. V. 22. N 3. P. 401–412.
- [8] *Кольман Е.В., Филатов И.Е.* // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 8. С. 62–66.
- [9] *Kolman E.V., Filatov I.E.* // J. Phys.: Conference Ser. 2006. V. 44. P. 155–161.