

04.1

Исследование относительной реакционной способности ароматических 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@iep.uran.ru

Поступило в Редакцию 16 июня 2021 г.

В окончательной редакции 16 июня 2021 г.

Принято к публикации 21 июля 2021 г.

На основе метода конкурирующих реакций разработана методика определения относительной реакционной способности паров ароматических соединений по отношению к компонентам плазмы импульсного коронного разряда. На модельных смесях на основе бензола, толуола и ксилола с содержанием 250–500 ppm получены параметры относительной реакционной способности ароматических соединений в потоке воздуха и азота. Показано влияние водяного пара на процесс. Полученные данные будут полезны для оптимизации процессов плазмохимической очистки воздуха от паров токсичных ароматических соединений.

Ключевые слова: коронный разряд, ароматические соединения, неравновесная плазма атмосферного давления, очистка воздуха, летучие органические соединения, ВТЕХ.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.22.51718.18924

Ароматические органические соединения — летучие органические соединения (ЛОС), являющиеся важными токсичными компонентами вентиляционных выбросов промышленных предприятий. Для очистки воздуха от них разрабатываются методы, использующие неравновесную плазму электрических разрядов различного типа [1–6]. Значительная часть исследований посвящена толуолу как одному из наиболее распространенных представителей ароматических соединений или группы ВТЕХ (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) — фракции, получаемой в коксохимическом производстве [7–10]. Ввиду многообразия модификаций методов и способов представления результатов данные этих исследований сложно сравнивать. Это связано с отсутствием единого унифицированного подхода к выбору параметров, являющихся критериями эффективности процессов. Нами показано, что использование модельных смесей соединений позволяет получать относительные параметры реакционной способности ЛОС с высокой точностью [11,12]. Эффективность использования энергии разряда характеризуется плазмохимическим выходом формального реагента. Эти параметры могут являться величинами, необходимыми для сравнения альтернативных методов и масштабирования процессов.

В настоящей работе представлены результаты исследования относительной реакционной способности распространенных ароматических соединений (бензола, толуола и *o*-ксилола) по отношению к компонентам плазмы, генерируемой в воздухе за счет действия импульсного коронного разряда. Для исследований применялись компоненты как раздельно, так и вместе. Находясь в равных условиях, соединения конкурируют за участие в реакциях с компонентами плазмы, в результате чего

параметр реактивности может быть определен с высокой точностью, а скорость быстрых процессов оценена с помощью метода газожидкостной хроматографии [13].

Методика эксперимента и установка подробно описаны в [11,13]. Аналитические процедуры аналогичны [13]. Генератор импульсов высокого напряжения был построен по схеме с использованием SOS-коммутаторов [14]. Разряд имел следующие параметры: напряжение амплитудой 100 kV, ток амплитудой 490 A, длительность импульса на полувывоте 20 ns, частота следования импульсов 10 Hz. Разрядная часть плазмохимического реактора состояла из цилиндра из нержавеющей стали с внутренним диаметром 85 mm и длиной 56 cm, вдоль оси которого был натянута потенциальный электрод из стальной проволоки диаметром 0.24 mm. Объем газовой системы установки составлял $V = 26$ л. Энергия импульса измерялась как среднее значение за серию импульсов и составляла 0.55–0.65 J. Эксперимент включал обработку разрядом в течение 2–5 min, анализ содержания озона и ЛОС в течение 3 min. В качестве смеси, моделирующей воздух, использовалась коммерческая газовая смесь „Синтетический воздух“ с составом $[N_2]:[O_2]=80:20$ (по объему).

На рис. 1, *a* показаны концентрации ароматических компонентов — бензола (1), толуола (2) и *o*-ксилола (3) — с начальными концентрациями по 500 ppm в зависимости от удельной энергии E (в единицах J/l), т.е. от количества энергии, вкладываемой в единицу объема газовой смеси. Опыты проводились для каждого компонента отдельно. В каждом случае измерялась концентрация озона $[O_3]$; соответствующие зависимости содержания озона обозначены как 4.1–4.3. Для сравнения показана наработка озона в воздухе

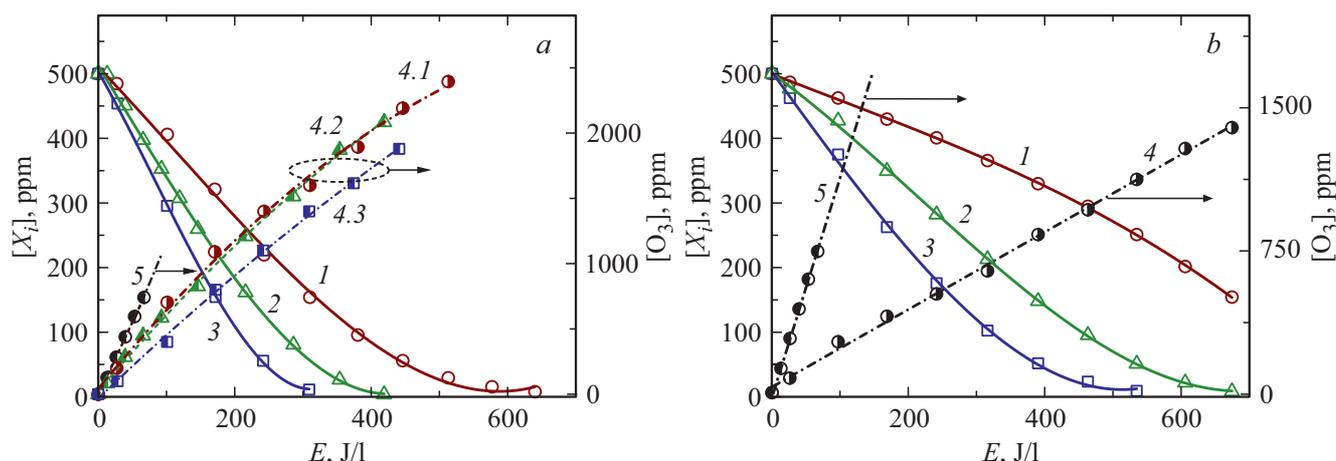


Рис. 1. *a* — изменение концентраций $[X_i]$ и $[O_3]$ в зависимости от удельной энергии E в воздухе для бензола (1), толуола (2), *o*-ксилола (3), озона в присутствии бензола (4.1), озона в присутствии толуола (4.2), озона в присутствии *o*-ксилола (4.3), озона в чистом воздухе (5). *b* — изменение концентраций $[X_i]$ и $[O_3]$ в зависимости от удельной энергии E в воздухе при одновременном присутствии компонентов при начальном содержании каждого из компонентов 500 ppm для бензола (1), толуола (2), *o*-ксилола (3), озона (4), озона в чистом воздухе (5). Точки — эксперимент, линии — аппроксимация полиномом второй степени.

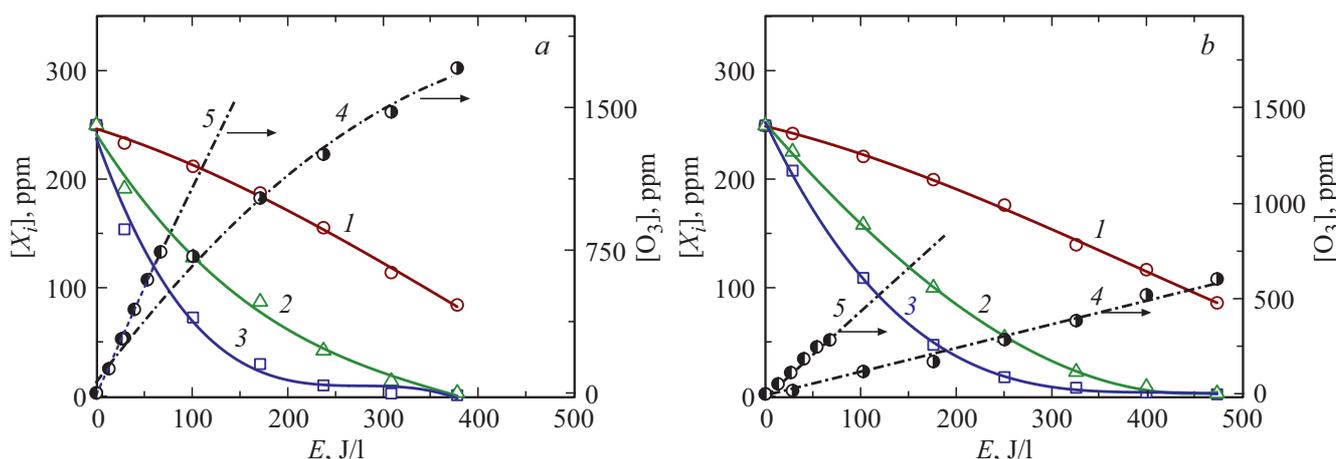


Рис. 2. *a* — изменение концентраций $[X_i]$ и $[O_3]$ в зависимости от удельной энергии E в воздухе при одновременном присутствии компонентов при начальном содержании каждого из компонентов 250 ppm для бензола (1), толуола (2), *o*-ксилола (3), озона (4), озона в чистом воздухе (5). *b* — то же при добавлении 2 vol.% паров H_2O . Точки — эксперимент, линии — аппроксимация полиномом второй степени.

без примесей (5). Видно, что ароматические соединения обладают различной реакционной способностью по отношению к компонентам плазмы. Для того чтобы выяснить относительную реакционную способность, согласно методу [13] все компоненты добавлялись в газовую смесь одновременно. Так, на рис. 1, *b* показаны зависимости концентраций ароматических соединений при их одновременном содержании в смеси при начальном содержании каждого из компонентов 500 ppm. На рис. 2, *a* показаны аналогичные зависимости при начальном содержании компонентов по 250 ppm. Для выяснения влияния роли паров воды проведен эксперимент (рис. 2, *b*), аналогичный по условиям представленному на рис. 2, *a*, но с добавлением 2 vol.% H_2O . На рис. 3

приведены результаты эксперимента с азотом в качестве основного компонента газовой смеси.

Для выявления основных закономерностей, представленных на рис. 1–3, вычислялись значения, характеризующие энергетические параметры процессов и факторы относительной реакционной способности компонентов. Данные аппроксимировались полиномами второй степени, аппроксимация представлена линиями. Из наклонов зависимостей может быть вычислен плазмохимический выход того или иного процесса G_i (в единицах $mol/100 eV$) с учетом коэффициента пересчета размерностей, представленных на рисунках: $1 ppm \cdot l \cdot J^{-1} = 0.433 mol/100 eV$. Выход озона обозначается как G_{O_3} для воздуха и $G_{O_3} + X_i$ для воздуха, содер-

Плазмохимические выходы и относительная реакционная способность ароматических соединений

Источник информации	Компонент X_i	$[X_0]$, ppm	Газ	G , mol/100 eV				k_i	$k_{i,tol}$
				G_{O_3}		$-G_i$	$-\sum G_i$		
				Воздух	Воздух + X_i				
рис. 1, <i>a</i>	Бензол	500	Воздух	4.85	2.65	0.51	0.51	3.0	0.6
	Толуол	500		4.85	2.65	0.73	0.73	5.0	1.0
	Ксилол	500		4.85	2.16	0.91	0.91	7.0	1.4
рис. 1, <i>b</i>	Бензол	500	Воздух	4.85	0.81	0.18	1.17	0.88	0.44
	Толуол	500				0.39		2.16	1.00
	Ксилол	500				0.60		3.86	1.78
рис. 2, <i>a</i>	Бензол	250	Воздух	4.85	2.35	0.16	0.98	1.78	0.26
	Толуол	250				0.38		6.7	1.00
	Ксилол	250				0.44		14.3	2.13
рис. 2, <i>b</i>	Бензол	250	Воздух + 2 vol.% H_2O	1.89	0.56	0.13	0.94	1.31	0.26
	Толуол	250				0.36		5.25	1.00
	Ксилол	250				0.45		9.3	1.77
рис. 3	Бензол	250	N_2	—	—	0.20	0.98	2.26	0.45
	Толуол	250		—	—	0.36		4.92	1.00
	Ксилол	250		—	—	0.43		6.77	2.13

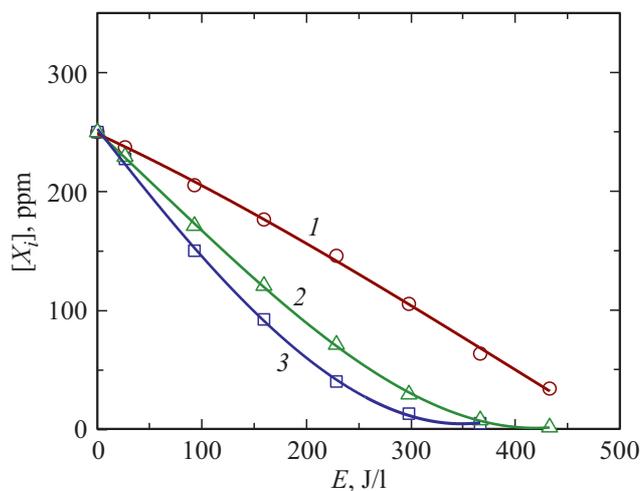


Рис. 3. Изменение концентраций $[X_i]$ в зависимости от удельной энергии E в азоте при одновременном присутствии компонентов для бензола (1), толуола (2), *o*-ксилола (3). Точки — эксперимент, линии — аппроксимация полиномом второй степени.

жащего примеси X_i . Соответственно процесс удаления примесей характеризуется отрицательной величиной G_i , в то время как G_{O_3} имеет положительное значение. Энергетическая эффективность метода характеризуется суммарной величиной: $G = \sum G_i$. Константы, характеризующие реакционную способность компонентов i , вычислялись по формуле $k_i = G_i/[X_i]$. Для сравнения реакционных способностей двух компонентов исполь-

зовалось выражение $k_j/k_i = G_j/[X_j]/(G_i/[X_i])$, вычисления проводились в начальной области, для $E = 100$ Дж/л. В качестве компонента сравнения использовался толуол как наиболее распространенное и исследуемое ЛОС, для которого $k_i = k_{tol}$, и вычислялись факторы относительной реакционной способности относительно него как $k_{i,tol} = k_i/k_{tol}$. Значения для всех указанных величин представлены в таблице. В условиях отдельных компонентов (рис. 1, *a*) процесс удаления каждой примеси конкурирует только с процессом дезактивации активных частиц плазмы, что видно по некоторому выравниванию значений относительной реакционной способности (последний столбец). При совместном присутствии компоненты конкурируют между собой и относительные реакционные способности толуола, бензола и ксилола соотносятся как 0.44:1.0:1.78. При снижении концентрации компонентов до 250 ppm происходит изменение соотношения относительной реакционной способности от бензола в пользу ксилола: 0.26:1.0:2.13 соответственно. Кажущееся отклонение от закона действующих масс позволяет выявлять наличие разных механизмов удаления компонентов исследуемой смеси. Нароботка озона G_{O_3} в воздухе без примесей может являться количественной характеристикой эффективности данной выбранной экспериментальной установки и применяться для оптимизации ее электрофизических параметров. Как свидетельствуют данные таблицы, удаление одной молекулы ароматического соединения приводит к уменьшению количества озона на 2.5–4 молекулы, что значительно выше, чем в случае непредельных соединений, где соотношение близко к стехиометрическому [15,16].

Введение паров воды значительно уменьшает выход озона, однако энергетическая эффективность удаления примесей меняется незначительно и относительная реакционная способность примерно такая же. Эти данные позволяют считать, что процессы с участием активных форм кислорода имеют второстепенное значение при удалении ароматических соединений. Исследования процессов в смесях на основе азота подтверждают это: относительная реакционная способность меняется незначительно, как и общий плазмохимический выход. Таким образом, реакционная способность ароматических соединений по отношению к компонентам плазмы увеличивается с ростом количества метильных групп, что подтверждает данные [10]. Процессы с участием активных форм азота при удалении ароматических соединений имеют важное значение, что согласуется с данными [8].

Описываемый метод использования смесей ЛОС позволяет оперативно оценивать относительные реакционные способности летучих ароматических соединений и может являться инструментом для выявления различных механизмов удаления плазмохимическими методами ЛОС разной химической структуры.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Свердловской области (проекты № 20-48-660062 p_a и 20-08-00882).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, *J. Hazard. Mater.*, **195** (15), 30 (2011). DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2011.08.060
- [2] W. Lu, Y. Abbas, C. Pan, H. Wang, M.F. Mustafa, *Front. Environ. Sci. Eng.*, **13** (2), 30 (2019). DOI: 10.1007/s11783-019-1108-5
- [3] C. Du, X. Gong, Y. Lin, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **69** (8), 879 (2019). DOI: 10.1080/10962247.2019.1582441
- [4] S. Li, X. Dang, X. Yu, G. Abbas, Q. Zhang, L. Cao, *Chem. Eng. J.*, **388**, 124275 (2020). DOI: 10.1016/j.ccej.2020.124275
- [5] W.C. Chung, D.H. Mei, X. Tu, M.B. Chang, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **61** (2), 270 (2019). DOI: 10.1080/01614940.2018.1541814
- [6] A.A. Adelodun, *J. Ind. Eng. Chem.*, **92**, 41 (2020). DOI: 10.1016/j.jiec.2020.08.026
- [7] N. Jiang, L. Guo, C. Qiu, Y. Zhang, K. Shang, N. Lu, Y. Wu, *Chem. Eng. J.*, **350**, 12 (2018). DOI: 10.1016/j.ccej.2018.05.154
- [8] A.N. Trushkin, M.E. Grushin, I.V. Kochetov, N.I. Trushkin, Yu.S. Akishev, *Plasma Phys. Rep.*, **39** (2), 167 (2013). DOI: 10.1134/S1063780X13020025
- [9] L. Hou, X. Li, D. Xie, H. Wang, *Molecules*, **23** (4), 890 (2018). DOI: 10.3390/molecules23040890
- [10] T. Shou, N. Xu, Y. Li, G. Sun, M.T. Bernards, Y. Shi, Y. He, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **39** (4), 863 (2019). DOI: 10.1007/s11090-019-09986-5
- [11] И.Е. Филатов, В.В. Уварин, Д.Л. Кузнецов, *ЖТФ*, **88** (5), 702 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2018.05.45898.2421 [I.E. Filatov, V.V. Uvarin, D.L. Kuznetsov, *Tech. Phys.*, **63** (5), 680 (2018). DOI: 10.1134/S1063784218050079].
- [12] I.E. Filatov, V.V. Uvarin, D.L. Kuznetsov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1147**, 012122 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1147/1/012122
- [13] И.Е. Филатов, В.В. Уварин, Д.Л. Кузнецов, *Письма в ЖТФ*, **46** (2), 47 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48954.17922 [I.E. Filatov, V.V. Uvarin, D.L. Kuznetsov, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (1), 94 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020010216].
- [14] S.N. Rukin, *Rev. Sci. Instrum.*, **91** (1), 011501 (2020). DOI: 10.1063/1.5128297
- [15] I. Filatov, V. Uvarin, D. Kuznetsov, in *IEEE 2020 7th Int. Congress on energy fluxes and radiation effects (EFRE) (IEEE,2020)*, p. 317. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242056
- [16] I. Filatov, V. Uvarin, D. Kuznetsov, in *IEEE 2020 7th Int. Congress on energy fluxes and radiation effects (EFRE) (IEEE, 2020)*, p. 322. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242070