

## О РАЗРУШЕНИИ ТОЛУОЛА В СТАЦИОНАРНОМ ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2013 г. А. Н. Трушкин, М. Е. Грушин, И. В. Кочетов, Н. И. Трушкин, Ю. С. Акишев

ГНЦ РФ "Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований", Москва, Россия  
e-mail: trushkin@triniti.ru

Поступила в редакцию 22.04.2012 г.  
Окончательный вариант получен 19.07.2012 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований по разрушению толуола ( $C_6H_5CH_3$ ) в загрязненном воздушном потоке с помощью стационарного тлеющего разряда атмосферного давления при различном содержании паров воды в обрабатываемом газе. Проводится сравнение экспериментальных данных по степени удаления  $C_6H_5CH_3$  с результатами численного моделирования, выполненного в рамках разработанной кинетической модели плазмохимического разрушения толуола в газовой смеси  $N_2 : O_2 : H_2O$ . Продемонстрировано существенное влияние влажности обрабатываемого газового потока на эффективность разложения толуола в тлеющем разряде атмосферного давления. Определены основные механизмы влияния влажности на процесс разрушения  $C_6H_5CH_3$ . Установлено существование двух стадий в процессе очистки толуола, отличающихся длительностью и интенсивностью плазмохимических процессов разрушения  $C_6H_5CH_3$ . На основе результатов численного моделирования анализируется состав продуктов плазмохимических реакций на выходе реактора в зависимости от удельного энерговклада и влажности обрабатываемого потока. Установлен каталитический цикл с участием гидроксильного радикала  $OH$  в качестве катализатора, приводящий к значительному ускорению рекомбинации атомов кислорода и подавлению образования озона при наличии паров воды в составе плазмообразующего газа.

DOI: 10.7868/S0367292113020029

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Летучие органические соединения (ЛОС), к числу которых относится и толуол,  $C_6H_5CH_3$ , образуют обширную группу экологически опасных компонентов в отходящих газовых потоках различных производств в химической, текстильной, пищевой, деревообрабатывающей, электротехнической и других отраслях промышленности. Специфика и сложность очистки газовых выбросов от паров ЛОС заключается в том, что эффективность газоочистки существенным образом зависит от химической природы конкретного органического соединения. Острота проблемы усугубляется еще и тем, что необходимо обрабатывать большие потоки загрязненного газа при сравнительно невысоких концентрациях вредных соединений. Одним из перспективных методов решения указанных проблем является обработка загрязненных газовых потоков неравновесной низкотемпературной плазмой при атмосферном давлении. Однако для успешного внедрения в практику новых плазменных технологий газоочистки необходимо решение двух важных вопросов: снижение энергетических затрат и достижение максимально полного окисления сложных углеводородов до углекислого газа и воды. Очевидно, что для решения обоих вопросов необходимо хорошее понимание всех стадий процесса плазмохимического разрушения сложных углево-

дородов, определение параметров и стадий данного процесса, оказывающих существенное влияние на его эффективность. Экспериментальные исследования детальной кинетики плазмохимического удаления сложных углеводородов при атмосферном давлении затруднены обилием промежуточных продуктов, многие из которых имеют высокую химическую активность и, соответственно, малое время жизни. В этой ситуации определяющее значение для установления кинетических закономерностей имеет подробное численное моделирование протекающих плазмохимических процессов.

В работе [1] разработана подробная кинетическая модель плазмохимического разрушения толуола в газовой смеси азота и кислорода ( $N_2 : O_2$ ). Численные расчеты, выполненные на основе этой модели, показали, что существенный вклад в разрушение  $C_6H_5CH_3$  при наличии кислорода в плазмообразующем газе вносит гидроксильный радикал  $OH$ , который нарабатывается в газовой среде за счет плазмохимических реакций между продуктами разложения  $C_6H_5CH_3$  и атомами и молекулами кислорода. Так как реальные отходящие газовые потоки во многих случаях первоначально содержат в своем составе пары воды, то естественно предположить, что наличие влаги в загрязненном газе будет оказывать заметное влияние как на эффективность удаления толуола, так

и на состав конечных продуктов его разложения. Следует отметить, что в настоящее время среди исследователей, занимающихся развитием плазмохимических методов газоочистки, не существует единого мнения о характере и степени влияния паров воды на процесс удаления толуола. В литературе представлено значительное количество экспериментальных исследований по влиянию влажности на эффективность плазмохимического удаления  $C_6H_5CH_3$ , при этом результаты этих работ часто не согласуются друг с другом. Можно выделить три точки зрения по этому вопросу [2]: 1) наличие паров воды в составе плазмообразующего газа повышает эффективность разрушения  $C_6H_5CH_3$  [3–10], 2) влажность не влияет на процесс очистки газа от толуола [11] и 3) пары  $H_2O$  оказывают отрицательное влияние на эффективность разложения  $C_6H_5CH_3$  [12, 13]. В ряде работ [6, 7, 10] обнаружено существование оптимальной концентрации паров воды, при которой удаление толуола максимально. Значение этой оптимальной концентрации варьируется в пределах  $[H_2O]_{\text{опт}} = 0.2\%–5\%$  (об.).

Эксперимент показывает, что влияние паров  $H_2O$  на эффективность удаления толуола может происходить по нескольким каналам. Наличие паров воды в составе плазмообразующего газа приводит к появлению прямых механизмов наработки гидроксильного радикала  $OH$  за счет диссоциации молекул  $H_2O$  электронным ударом (разрядная стадия) и при столкновениях молекул  $H_2O$  с электронно-возбужденными атомами и молекулами (разрядная и послеразрядная стадии).

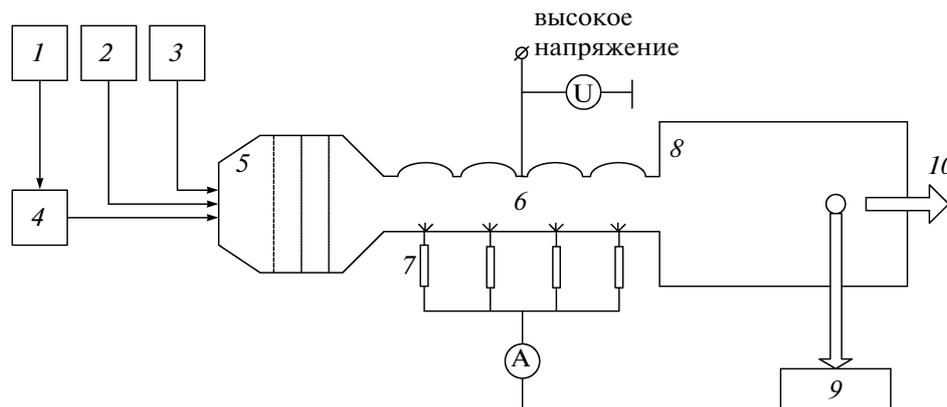
Можно предположить, что при неизменных параметрах разряда количество наработанных радикалов  $OH$  будет увеличиваться с ростом концентрации паров  $[H_2O]$ , что должно приводить к повышению эффективности разложения  $C_6H_5CH_3$ . Это предположение частично подтверждается экспериментальными результатами работы [14], в которой показано, что в импульсной стримерной короне концентрация гидроксильного радикала  $[OH]$  линейно увеличивается с ростом  $[H_2O]$  вплоть до  $[H_2O] \approx 1\%$ . Однако при  $[H_2O] > 1\%$  скорость роста концентрации  $[OH]$  в разряде существенно уменьшается.

Другой канал воздействия паров воды на процесс удаления  $C_6H_5CH_3$  связан с влиянием молекул  $H_2O$  на величину приведенного электрического поля  $E/N$  ( $E$  — напряженность электрического поля,  $N$  — плотность нейтральных частиц) [4], концентрацию электронов, величину ионного тока и пространственно-временные характеристики самого разряда. Так, например, в работе [15] показано, что присутствие паров воды в составе газовой смеси приводит к заметному уменьшению числа микроразрядов в диэлектрическом

барьерном разряде и, соответственно, к уменьшению объема обрабатываемого газа. Так как пары воды являются электроотрицательной добавкой, то включение дополнительного канала потерь электронов за счет их диссоциативного прилипания к молекуле  $H_2O$  приводит к понижению плотности электронов (т.е. к уменьшению полного тока разряда при заданной величине электрического поля в разряде или росту напряженности электрического поля при фиксированной величине тока) и, соответственно, к уменьшению количества нарабатываемых химически активных частиц. В реальном эксперименте оба указанных выше канала действуют одновременно, при этом результирующий эффект влияния паров воды априори не очевиден и зависит от состава обрабатываемого газа и типа используемого генератора неравновесной низкотемпературной плазмы.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований по удалению толуола из загрязненного воздушного потока с помощью стационарного тлеющего разряда атмосферного давления при различном содержании паров воды в обрабатываемом газе. Проводится сравнение экспериментальных данных по степени удаления  $C_6H_5CH_3$  с результатами численного моделирования, выполненного в рамках разработанной кинетической модели плазмохимического разрушения толуола в газовой смеси  $N_2 : O_2 : H_2O$ . На основе результатов численного моделирования анализируется состав продуктов плазмохимических реакций на выходе реактора в зависимости от удельного энергозатрата и влажности обрабатываемого потока.

Плазменная очистка от паров летучих органических соединений загрязненных газовых потоков, содержащих в своем составе кислородосодержащие компоненты ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  и т.д.) реализуется путем последовательного окисления исходных токсичных веществ к конечным стабильным продуктам — углекислому газу  $CO_2$  и воде  $H_2O$ . Начальным шагом в этом окислительном разрушении паров ЛОС является взаимодействие органической молекулы вредного вещества с активными частицами, наработанными в плазме (атомом кислорода  $O$ , гидроксильным радикалом  $OH$  и т.д.), в результате которого пассивная органическая молекула ЛОС превращается в активный углеводородный радикал и запускается цепь последовательных плазмохимических реакций с его участием. Для обозначения этого процесса в данной работе используются три равнозначных термина: “разрушение”, “разложение” и “удаление” толуола. Первые два термина используются, в основном, при описании кинетики плазмохимических превращений толуола, тогда как третий (“удаление”) применяется при описании конечных, интегральных результатов очистки газа —



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 – блок забора окружающего воздуха, 2 – парогенератор, 3 – барботажная колонна для генерации паров толуола, 4 – нагреватель воздуха, 5 – смесительная камера, 6 – газоразрядная камера, 7 – балластные сопротивления, 8 – плазмохимический реактор, 9 – хроматограф, 10 – система прокачки газа.

энергетической эффективности процесса, степени очистки и т.д.

## 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования по удалению толуола проводились с использованием газоразрядной камеры (ГРК), конструкция которой подробно описана в [16]. Общая схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Неравновесная низкотемпературная плазма в потоке воздуха создавалась с помощью самостоятельного тлеющего разряда атмосферного давления в ГРК с поперечным сечением  $20 \text{ см}^2$  и длиной вдоль потока  $30 \text{ см}$ . Газ продувался перпендикулярно направлению электрического тока. Электродная система ГРК состояла из катодного блока в виде набора выступающих в поток штырей и сплошной анодной пластины со сферическими лунками. Осевая линия каждого катодного штыря проходила через центр соответствующей лунки анодной пластины. Все катодные штыри имели несколько эмитирующих участков и подключались к источнику напряжения через индивидуальное балластное сопротивление. В представленных экспериментах максимальное количество задействованных электродных пар катодный штырь – анодная лунка равнялось 28, расстояние между эмитирующим участком катода и поверхностью анодной лунки составляло  $1.35 \text{ см}$ .

Данная электродная система позволяла получать газовый разряд в различных режимах: при малых токах разряд на каждом штыре существует в форме отрицательной короны (это форма разряда для удаления толуола не использовалась), в то время как с ростом тока корона переходила в однородный тлеющий разряд. Следует отметить, что при умеренных скоростях потока газа  $V = 15$ –

$20 \text{ м/с}$  средняя (отнесенная к площади анода) плотность тока разряда в тлеющем режиме не превышает величины  $j = 1 \text{ мА/см}^2$ , которая ограничивается переходом тлеющего разряда в искру. При большой скорости потока  $V > 100 \text{ м/с}$  удается увеличить плотность тока в тлеющем разряде до величин  $j > 10 \text{ мА/см}^2$  [17].

Объемное содержание паров воды  $\varepsilon$  в обрабатываемом воздушном потоке варьировалось в пределах  $1.2$ – $18\%$ . Эксперименты проводились при двух начальных концентрациях толуола:  $15$  и  $125 \text{ ppm}$ . В экспериментах с содержанием влаги  $1.2\%$  и  $10\%$  величина удельного энергозатрата варьировалась путем изменения длины разряда вдоль потока. Длина разряда менялась за счет числа катодных элементов, подключенных к источнику напряжения, при фиксированной величине тока через каждый катодный элемент. При этом время пребывания газа в зоне разряда менялось в интервале  $3$ – $18 \text{ мс}$ . Выбранный способ варьирования удельного энергозатрата позволял проводить исследования разрушения толуола при фиксированной величине напряженности электрического поля в разряде. При высоком ( $\varepsilon = 18\%$ ) содержании паров  $\text{H}_2\text{O}$  удельный энергозатрат варьировался путем изменения тока разряда при неизменном числе катодных элементов.

Экспериментальная установка (рис. 1) включала в себя также вентилятор, парогенератор, нагреватель газа и барботажную колонну, с помощью которых задавались требуемые параметры газового потока: скорость, температура газовой смеси, содержание паров воды и толуола. Нагреватель воздуха, парогенератор, смесительная камера и все газоподводящие линии были изготовлены из нержавеющей стали и подогревались индивидуальными нагревателями для устранения возможной конденсации на стенках паров воды и толуола. Электрическое питание газоразрядной

камеры осуществлялось постоянным напряжением, величина которого регулировалась в пределах  $U = 0-30$  кВ.

Активированный плазмой газовый поток поступал из ГРК в химический реактор, в котором продолжают инициированные разрядом плазмохимические процессы разрушения толуола. Химический реактор представлял собой широкий канал прямоугольного сечения со сторонами  $25 \times 25$  см и длиной 1 м. Скорость потока газа в реакторе уменьшалась до  $V \sim 0.5$  м/с, при этом время нахождения газа составляло около 2 секунд. Диагностика состава обработанного газа осуществлялась с помощью газового хроматографа (модель 1300) с пламенно-ионизационным детектором. Использовались насадочные колонки из нержавеющей стали диаметром 5 мм, длиной 5 м и различными сорбентами: порapak  $Q$ , порapak  $R$ , молекулярные сита и др. Измерения проводились как в режиме постоянной температуры (80–160°C), так и в режиме программируемой температуры с разной скоростью роста. Предельно обнаруживаемая концентрация паров толуола находилась на уровне 0.5 ppm.

### 3. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В работе создана кинетическая модель, описывающая разрушение толуола в стационарном однородном тлеющем разряде в потоке влажного воздуха атмосферного давления. Решение кинетических уравнений для заряженных частиц и молекул анализируемой смеси газов как в основном, так и в колебательно- и электронно-возбужденных состояниях, а также для вторичных продуктов, осуществлялось совместно с решением уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) в двучленном приближении. За основу взяты плазмохимические реакции, используемые в модели конверсии  $C_6H_5CH_3$  в сухих газовых смесях  $N_2 : O_2$  [1], и модель тлеющего разряда атмосферного давления во влажном воздухе [18]. При описании кинетики возбуждения электронных состояний азота введены три электронных уровня [1]. Первый соответствует нижнему метастабильному  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  уровню, второй – сумме метастабильного уровня  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  и уровней  $N_2(a^1\Pi_g)$  и  $N_2(w^1\Delta_u)$ , третий эффективный уровень  $N_2(E_{sum})$  соответствует сумме остальных электронных уровней ( $N_2(B^3\Pi_g)$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)$ ). Отметим, что ряд процессов с участием молекул и атомов  $H_2O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$  и  $H$  уже был включен в модель [1]. Основные процессы с участием перечисленных выше частиц приведены в табл. 1 и табл. 2. В состоянии  $N_2(E_{sum})$  основной вклад вносят возбужденные молекулы  $N_2(B^3\Pi_g)$ . Скорость тушения этого со-

стояния молекулой воды измерена в работе [19], при этом каналы тушения в указанной работе не определялись. Однако в настоящее время известна работа [20], в которой определены каналы тушения метастабильного уровня ксенона  $Xe$  молекулой воды, когда с вероятностью, близкой к единице, молекула  $H_2O$  диссоциирует на  $H$  и  $OH$ . Энергия метастабильного уровня  $Xe$  близка к энергии уровня  $N_2(B^3\Pi_g)$ . Это дает нам основание полагать, что в случае тушения уровня  $N_2(B^3\Pi_g)$  молекулой воды также происходит образование  $H$  и  $OH$ . Эти соображения были использованы нами при выборе констант тушения и каналов диссоциации при столкновении молекул воды с молекулами  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  и  $N_2(E_{sum})$ . Сечения взаимодействия электронов с молекулами воды были взяты из работы [21].

Ионный состав плазмы влажного воздуха при атмосферном давлении в настоящее время точно не известен. В дальнейшем предполагается, что основные гидратированные положительные ионы имеют вид  $H^+(H_2O)_n$ , причем в принятой модели используется только первый представитель этой серии ( $n = 1$ )  $H_3O^+$ . Появление молекул  $C_6H_5CH_3$  еще более усложняет ситуацию с сортом основных положительных ионов. Некоторые сведения об ионном составе в пучковой плазме влажного воздуха с добавками толуола при пониженных давлениях можно найти в [23].

В модель [1] включены реакции перезарядки положительных ионов  $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_4^+$ ,  $N_2^+$ ,  $N_4^+$  на молекуле  $C_6H_5CH_3$ . В данной работе к ним добавлены еще две реакции [23] (реакции 22 и 23, табл. 1) перезарядки иона  $H_3O^+$  на молекулах толуола. Как показали расчеты [1], вклад ионно-молекулярных реакций в механизме удаления толуола в смеси  $N_2 : O_2$  невелик и составляет несколько процентов. Однако ионный состав может оказывать влияние на величину  $E/N$  в разряде и через нее воздействовать на эффективность разрушения вредных веществ.

В условиях, при которых выполнялись эксперименты настоящей работы, рекомбинация ионов происходит за счет двухчастичной и трехчастичной ион-ионной рекомбинации. Для большинства пар рекомбинирующих ионов использованы типичные зависимости констант двухчастичной  $k_{2ii} = 4 \times 10^{-7} (300/T)^{0.5}$  см<sup>3</sup>/с и трехчастичной  $k_{3ii} = 4 \times 10^{-25} (300/T)^{2.5}$  см<sup>6</sup>/с рекомбинации от температуры газа. Следуя [18], суммарные величины констант рекомбинации вычислялись как  $k = k_{2ii} + M \times k_{3ii}$ , где  $M$  – концентрация третьего компонента, участвующего в реакции. В табл. 1 для процессов ион-ионной рекомбинации приведены величины суммарных констант рекомбинации.

Таблица 1. Элементарные процессы с участием заряженных частиц, дополняющие модель [1]

№	Процесс	Константа скорости, см <sup>3</sup> /с, см <sup>6</sup> /с	Источник
1	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2\text{O}(010) + e$	УБ	[21]
2	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2\text{O}(100 + 001) + e$	УБ	[21]
3	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H} + \text{OH} + e$	УБ	[21]
4	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}^- + \text{OH}$	УБ	[21]
5	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^-$	УБ	[21]
6	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + e \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^-$	$1.0 \times 10^{-30}$	[18]
7	$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + e + e$	УБ	[21]
8	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{H}$	$2.0 \times 10^{-6}$	[18]
9	$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \times 10^{-6}$	[18]
10	$\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$2.0 \times 10^{-6}$	[18]
11	$\text{O}_3^- + \text{O}_3\text{H}_2^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$	$1.5 \times 10^{-6}$	[18]
12	$\text{O}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3\text{H}_2^+ + \text{O}_2$	$1.5 \times 10^{-9}$	[18]
13	$\text{O}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1.9 \times 10^{-6}$	[18]
14	$\text{H}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$1.0 \times 10^{-6}$	[18]
15	$\text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H} + \text{NO}_2$	$1.0 \times 10^{-6}$	[18]
16	$\text{O}_3\text{H}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH} + \text{O}_2$	$3.0 \times 10^{-10}$	[18]
17	$\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$	$3.8 \times 10^{-9}$	[18]
18	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	$4.3 \times 10^{-10}$	[22]
19	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$	$1.7 \times 10^{-9}$	[18]
20	$\text{H}^- + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{N}_2$	$1.1 \times 10^{-9}$	[18]
21	$\text{H}^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}$	$2.9 \times 10^{-9}$	[18]
22	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{H}^+ + \text{OH}$	$2.2 \times 10^{-9}$	[23]
23	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$2.2 \times 10^{-9}$	[23]
24	$\text{OH}^- + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + e$	$2.0 \times 10^{-10}$	[18]
25	$\text{OH}^- + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e$	$1.0 \times 10^{-9}$	[18]
26	$\text{OH}^- + \text{N} \rightarrow \text{HNO} + e$	$1.0 \times 10^{-11}$	[18]
27	$\text{H}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + e$	$1.5 \times 10^{-9}$	[18]
28	$\text{H}^- + \text{NO} \rightarrow \text{HNO} + e$	$4.6 \times 10^{-10}$	[18]
29	$\text{OH}^- + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2 + e$	$1.0 \times 10^{-9}$	[18]

УБ – константа скорости находится из решения уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергиям. Сечения рассеяния электронов на молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  для процессов 1–5 и 7 взяты из источника [21]. Константы процессов приведены в единицах [см<sup>3</sup>/с] и [см<sup>6</sup>/с] для двухчастичных и трехчастичных процессов, соответственно.

В настоящую работу, основанную на модели [1], включена и электрон-ионная рекомбинация с участием основных положительных ионов  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}_4^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_4^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{H}^+$  однако в рассматриваемых условиях она играет несущественную роль в нейтрализации зарядов и разрушении толуола.

Численные расчеты выполнялись с помощью программы Chemical Workbench [30], которая позволяет проводить совместное решение урав-

нений химической и ион-молекулярной кинетики, уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергии и уравнения для поступательной температуры газа.

По сравнению с коронным или барьерным разрядами одним из преимуществ тлеющего разряда, которое значительно упрощает его моделирование, является высокая пространственная однородность и стационарность во времени его параметров. Это позволяет использовать при расчетах экспериментально измеренное значение

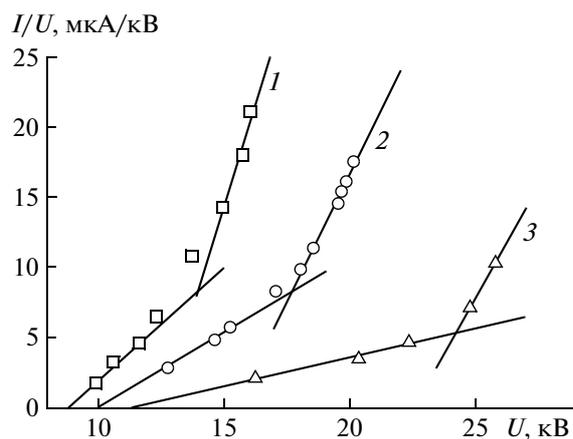
**Таблица 2.** Элементарные процессы между нейтральными частицами с участием молекул воды и ее производными, включенные в модель [1]

№	Процесс	$A$	$n$	$E_a$	Источник
1	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + H_2O \longrightarrow OH + N_2 + H$	$5.0 \times 10^{-14}$	0	0	[18]
2	$N_2(a'^1\Sigma_u^-) + H_2O \longrightarrow OH + N_2 + H$	$2.0 \times 10^{-10}$	0	0	оценка
3	$N_2(E_{sum}) + H_2O \longrightarrow OH + N_2 + H$	$2.0 \times 10^{-10}$	0	0	оценка
4	$O(^1D) + H_2O \longrightarrow O + H_2O$	$1.2 \times 10^{-11}$	0	0	[18]
5	$O(^1D) + H_2O \longrightarrow OH + OH$	$2.2 \times 10^{-10}$	0	0	[18]
6	$O(^1D) + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + OH$	$5.3 \times 10^{-10}$	0	0	[22]
7	$O + H_2O_2 \longrightarrow OH + HO_2$	$1.7 \times 10^{-15}$	0	0	[22]
8	$O + NO_2 \longrightarrow NO + O_2$	$5.1 \times 10^{-12}$	0	-0.40137	[22]
9	$O + H_2O \longrightarrow OH + OH$	$1.1 \times 10^{-10}$	0	75.7	[22]
10	$O + OH \longrightarrow H + O_2$	$2.3 \times 10^{-11}$	0	-0.9	[18]
11	$O + HO_2 \longrightarrow OH + O_2$	$2.9 \times 10^{-11}$	0	-1.7	[18]
12	$O + NO_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
13	$OH + C_6H_5CH_3 + N_2 \longrightarrow C_6H_5OHCH_3 + N_2$	$1.5 \times 10^{-31}$	0	-1.5	[24]
14	$OH + C_6H_5CH_3 \longrightarrow H_2O + C_6H_5CH_2$	$2.6 \times 10^{-12}$	1.0	3.65	[24]
15	$OH + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + H_2O$	$1.7 \times 10^{-12}$	0	0	[22]
16	$OH + NO_3 \longrightarrow HO_2 + NO_2$	$2.6 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
17	$OH + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2$	$1.7 \times 10^{-12}$	0	7.82	[22]
18	$OH + CH_3 \longrightarrow H_2O + CH_2$	$1.2 \times 10^{-10}$	0	11.64	[22]
19	$OH + HCO \longrightarrow CO + H_2O$	$5.0 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
20	$OH + CH_3 + N_2 \longrightarrow CH_3OH + N_2$	$4.4 \times 10^{-30}$	-0.09	0.2	[24]
21	$OH + CH_4 \longrightarrow H_2O + CH_3$	$6.18 \times 10^{-13}$	2.0	10.64	[22]
22	$OH + HCN \longrightarrow H_2O + CN$	$1.2 \times 10^{-13}$	0	3.3	[24]
23	$OH + CH_2O \longrightarrow H_2O + HCO$	$5.79 \times 10^{-13}$	2.98	-14.55	[22]
24	$OH + CH_2O \longrightarrow H + HCOOH$	$2.0 \times 10^{-13}$	0	0	[22]
25	$OH + CH_3O \longrightarrow H_2O + CH_2O$	$3.0 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
26	$OH + HCOOH \longrightarrow H_2O + CO_2 + H$	$4.5 \times 10^{-13}$	0	0	[22]
27	$OH + CH_3COCHO \longrightarrow H_2O + CH_3COCO$	$1.5 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
28	$OH + C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5CO + H_2O$	$1.3 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
29	$OH + NO_2 + N_2 \longrightarrow HNO_3 + N_2$	$2.6 \times 10^{-30}$	-2.9	0	[22]
30	$OH + NO_2 + O_2 \longrightarrow HNO_3 + O_2$	$1.8 \times 10^{-30}$	-2.9	0	[18]
31	$OH + NO_2 \longrightarrow NO + HO_2$	$2.3 \times 10^{-11}$	0	27.94	[22]
32	$OH + N \longrightarrow NO + H$	$4.8 \times 10^{-11}$	0	0	[18]
33	$OH + NO + N_2 \longrightarrow HNO_2 + N_2$	$6.6 \times 10^{-31}$	-2.4	0	[18]
34	$OH + OH \longrightarrow O + H_2O$	$1.0 \times 10^{-11}$	0	-4.57	[18]
35	$OH + OH + N_2 \longrightarrow H_2O_2 + N_2$	$6.9 \times 10^{-31}$	0	0	[22]
36	$OH + HNO_2 \longrightarrow H_2O + NO_2$	$1.8 \times 10^{-11}$	0	-3.2	[18]
37	$OH + N_2O \longrightarrow HNO + NO$	$3.8 \times 10^{-17}$	0	0	[18]
38	$OH + HNO \longrightarrow NO + H_2O$	$7.1 \times 10^{-11}$	0	0	[18]
39	$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$	$7.7 \times 10^{-12}$	0	8.3	[18]
40	$OH + HNO_3 \longrightarrow NO_3 + H_2O$	$1.5 \times 10^{-14}$	0	-5.9	[18]
41	$OH + C_2H_2O_2 \longrightarrow HCOOH + HCO$	$7.0 \times 10^{-12}$	0	0	[25]
42	$OH + H + N_2 \longrightarrow H_2O + N_2$	$4.3 \times 10^{-31}$	0	0	[18]
43	$OH + C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5O + H$	$8.3 \times 10^{-11}$	0	0	[26]
44	$OH + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5 + H_2O$	$2.78 \times 10^{-14}$	4.1	-1.26	[22]

Таблица 2. Окончание

№	Процесс	$A$	$n$	$E_a$	Источник
45	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCOCO}$	$1.1 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
46	$\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 \rightarrow$ продукты	$4.5 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
47	$\text{OH} + \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2 \rightarrow$ продукты	$5.6 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
48	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
49	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCCO}$	$1.91 \times 10^{-13}$	0	0	[22]
50	$\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$4.35 \times 10^{-13}$	2.0	-5.49	[22]
51	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$	$1.0 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
52	$\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \times 10^{-11}$	0	0	[26]
53	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1.0 \times 10^{-13}$	0	0	[22]
54	$\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{C}_3\text{H}_2$	$5.0 \times 10^{-12}$	0	0	[27]
55	$\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1.1 \times 10^{-12}$	2	20.7	[26]
56	$\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4\text{O} + \text{COOH}$	$5.2 \times 10^{-11}$	0	0	[25]
57	$\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$5.2 \times 10^{-11}$	0	0	[25]
58	$\text{OH} + \text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
59	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$7.0 \times 10^{-12}$	0	0	[25]
60	$\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \rightarrow$ продукты	$1.4 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
61	$\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$1.7 \times 10^{-12}$	0	0	[22]
62	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	$1.66 \times 10^{-12}$	0	-3.8	[28]
63	$\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O}$	$1.7 \times 10^{-12}$	0	0	[29]
64	$\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCO}$	$8.3 \times 10^{-11}$	0	0	[26]
65	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \times 10^{-12}$	2	58.5	[26]
66	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.1 \times 10^{-10}$	0	0	[22]
67	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$4.2 \times 10^{-11}$	0	2.9	[18]
68	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.7 \times 10^{-15}$	0	3.58	[22]
69	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$2.8 \times 10^{-12}$	0	3.76	[23]
70	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$4.0 \times 10^{-20}$	0	0	[22]
71	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2$	$5.0 \times 10^{-15}$	0	2.59	[22]
72	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{HO}_2$	$4.0 \times 10^{-12}$	0	9.94	[23]
73	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	$3.0 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
74	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{OO}$	$9.7 \times 10^{-15}$	0	-5.20	[22]
75	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OOH}$	$3.8 \times 10^{-13}$	0	-6.49	[22]
76	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-13}$	0	10.4	[18]
77	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$8.7 \times 10^{-12}$	0	-2.0	[18]
78	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow$ продукты	$5.0 \times 10^{-11}$	0	0	[22]
79	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$	$1.9 \times 10^{-33}$	0	-8.15	[22]
80	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HNO}_3$	$1.9 \times 10^{-12}$	0	0	[22]
81	$\text{HO}_2 + \text{HCO} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{CO}_2$	$5.0 \times 10^{-11}$	0	0	[28]
82	$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCOCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$5.0 \times 10^{-16}$	0	0	[25]
83	$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCOCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$5.0 \times 10^{-16}$	0	0	[25]
84	$\text{HO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$8.3 \times 10^{-12}$	0	0	[22]
85	$\text{HO}_2 + \text{HOCH}_2\text{OO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	$3.6 \times 10^{-12}$	0	0	[22]
86	$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_2\text{O}_3$	$5.0 \times 10^{-16}$	0	0	[25]
87	$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}$	$5.0 \times 10^{-16}$	0	0	[25]
88	$\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HNO}_3$	$2.3 \times 10^{-26}$	0	0	[22]

Константы процессов представлены в форме Аррениуса  $k = A(T/298)^n \exp(-E_a/RT)$ , где  $[A] = \text{см}^3/\text{молекула}$  с для двухчастичных процессов и  $[A] = \text{см}^6/\text{молекула}$  с для трехчастичных процессов,  $[T] = \text{K}$ ,  $[E_a] = \text{кДж/моль}$ ,  $R = 8.31 \times 10^{-3} \text{кДж/моль K}$  – универсальная газовая постоянная.



**Рис. 2.** Экспериментальные редуцированные вольт-амперные характеристики разряда атмосферного давления при разных влажностях  $\varepsilon$  и скоростях  $V$  потока: 1 –  $\varepsilon = 0.7\%$ , скорость потока  $V = 15$  м/с; 2 –  $\varepsilon = 10\%$ , скорость потока  $V = 15$  м/с; 3 –  $\varepsilon = 18\%$ , скорость потока  $V = 20$  м/с. Температура газа (воздух)  $T = 338$  К.

средней по разрядному промежутку напряженности электрического поля  $E$ . Следует отметить, что удельные энерговыклады в экспериментах были невелики и не превышали величины 15 Дж/л, так что дополнительный нагрев газа не превышал 15 К. Учитывая указанные обстоятельства, при моделировании использовалось приближение заданной величины приведенного электрического поля  $E/N$ . Использование приближения заданного  $E/N$  существенно уменьшает неточность, связанную с неопределенностью ионного состава.

В модели заданного  $E/N$  длительность импульса разряда определяется величиной энерговыклада. Для достижения экспериментальных энерговыкладов требовалась длительность разряда  $\tau_{\text{и}} = 1\text{--}20$  мкс. Это заметно меньше, чем время пребывания обрабатываемой порции газа в зоне разряда. Поэтому в расчетах был использован следующий прием. Разряд постоянного тока заменялся на равномерную последовательность из  $k$  импульсов. При этом полный энерговыклад в порцию газа, определяемый из эксперимента, равномерно

**Таблица 3.** Экспериментальные значения приведенной напряженности электрического поля в тлеющем разряде, использованные в расчетах

$\varepsilon, \%$	1.2	10	18
$(E/N)_{15}, \text{Тд}$	64	71	71–89
$(E/N)_{125}, \text{Тд}$	67	74	75–92

$(E/N)_{15}$  – приведенная напряженность электрического поля при начальной концентрации толуола 15 ppm;

$(E/N)_{125}$  – приведенная напряженность электрического поля при начальной концентрации толуола 125 ppm.

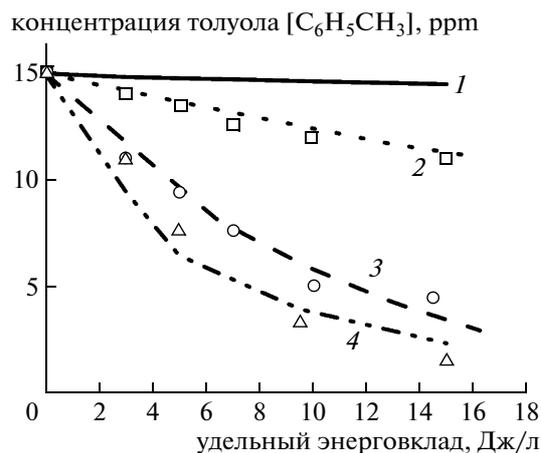
набирался в последовательности этих импульсов. Было установлено, что результаты моделирования по величине разрушенного толуола слабо зависят от числа импульсов  $k$ , число которых менялось в пределах от 1 до 50. Так, при начальной концентрации толуола 15 ppm различие в результатах численных расчетов не превышало 10%, а при концентрации 125 ppm – 1%.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

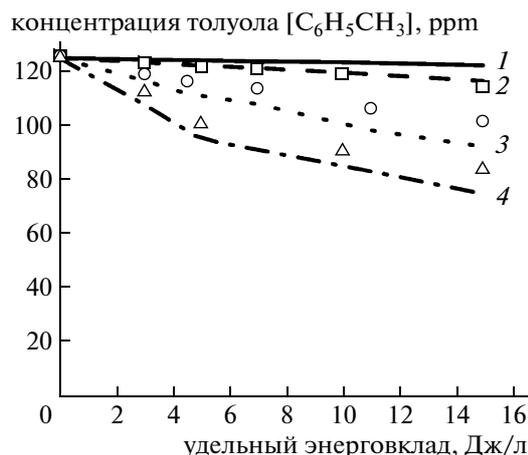
##### 4.1. Режимы газового разряда в воздухе атмосферного давления и их электрические характеристики

Для нахождения средней величины приведенного электрического поля в разряде использовались экспериментальные вольт-амперные характеристики (ВАХ). На рис. 2 представлены экспериментальные редуцированные ВАХ исследуемого газового разряда при различном содержании паров воды в газовом потоке ( $I, U$  – ток и напряжение горения разряда, соответственно). На редуцированных ВАХ можно выделить два участка с примерно линейной зависимостью  $I/U$  от напряжения – в области малых токов короны и в области больших токов, соответствующих режиму развитого тлеющего разряда. Место излома редуцированной ВАХ (точка пересечения двух экстраполированных прямых) можно отождествить с переходом отрицательной короны в режим тлеющего разряда. Физические газоразрядные процессы, эволюция электрического поля и свечения плазмы в межэлектродном промежутке, происходящие при этом переходе, были детально исследованы в [31].

Экспериментально и численным моделированием было установлено, что в режиме развитого тлеющего разряда напряженность электрического поля, плотность и свечение плазмы достаточно однородно распределены по межэлектродному промежутку. Из рис. 2 видно, что наличие паров воды в газовом потоке заметно увеличивает напряжение горения разряда как в коронном, так и в тлеющем режимах. Это позволяет использовать влажность обрабатываемого газового потока как внешний контролируемый параметр для управления величиной напряженности электрического поля в разряде. Ввиду малости начальной концентрации толуола  $[C_6H_5CH_3]_0 \leq 125$  ppm зависимость величины  $E/N$  от этого параметра оказалась не существенной. Экспериментальные значения  $E/N$ , использованные в расчетах, приведены в табл. 3. Для нулевой влажности величина  $E/N$  для расчетов определялась из экстраполяции данных табл. 3. При нахождении величины приведенного электрического поля



**Рис. 3.** Концентрация толуола  $[C_6H_5CH_3]$  в плазмохимическом реакторе в зависимости от удельного энерговклада при различных влажностях  $\epsilon$  исходной газовой смеси (линии – результаты расчета, символы – экспериментальные данные): 1 –  $\epsilon = 0\%$ , 2 –  $\epsilon = 1.2\%$ , 3 –  $\epsilon = 10\%$ , 4 –  $\epsilon = 18\%$ . Начальная концентрация толуола  $[C_6H_5CH_3]_0 = 15$  ppm, температура газа  $T = 340$  К.



**Рис. 4.** Концентрация толуола  $[C_6H_5CH_3]$  в плазмохимическом реакторе в зависимости от удельного энерговклада при различных влажностях  $\epsilon$  исходной газовой смеси (линии – результаты расчета, символы – экспериментальные данные): 1 –  $\epsilon = 0\%$ , 2 –  $\epsilon = 1.2\%$ , 3 –  $\epsilon = 10\%$ , 4 –  $\epsilon = 18\%$ . Начальная концентрация толуола  $[C_6H_5CH_3]_0 = 125$  ppm, температура газа  $T = 340$  К.

считалось, что катодное падение напряжения составляет 300 В.

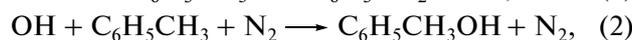
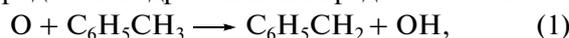
#### 4.2. Результаты численного моделирования разрушения толуола, сравнение с экспериментом, анализ основных каналов разложения $C_6H_5CH_3$ , влияние влажности

Основной характеристикой эффективности удаления толуола является количество разрушенного толуола. На рис. 3 и 4 представлены экспериментальные данные и результаты расчета концентрации оставшегося толуола в плазмохимическом реакторе от величины удельного энерговклада в разряде при различных влажностях исходного воздушного потока и разном начальном содержании толуола. Видно, что результаты расчета хорошо описывают полученные экспериментальные данные.

Результаты, представленные на рис. 3 и рис. 4, наглядно демонстрируют важную роль влажности обрабатываемого газового потока в повышении эффективности его очистки от толуола с помощью тлеющего разряда. Механизм влияния паров воды на эффективность разрушения толуола имеет двойственную природу: влияние на свойства и характеристики тлеющего разряда, и изменение плазмохимических процессов разложения  $C_6H_5CH_3$ . Наличие электроотрицательных молекул  $H_2O$  приводит к появлению дополнительного канала гибели электронов за счет диссоциативного прилипания электронов к молекулам воды и, соответственно, к повышению напряженности электрического поля в разряде, как это хорошо

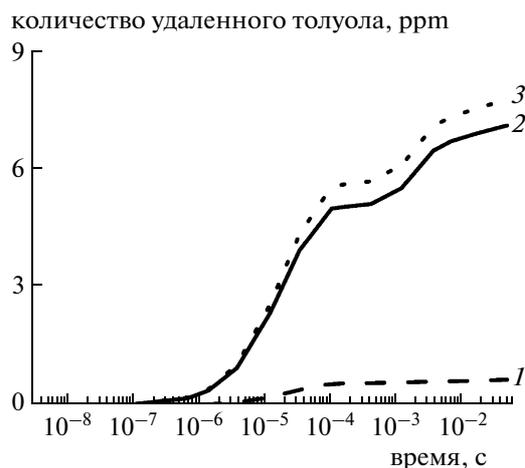
видно из экспериментальных результатов, представленных на рис. 2 и в табл. 3. Очевидно, что указанные факторы (уменьшение плотности электронов и рост электрического поля в разряде) оказывают противоположное влияние на скорость наработки химически активных частиц и, соответственно, на эффективность и степень удаления толуола.

Анализ результатов численного моделирования показывает, что основной вклад в разрушение толуола в рассматриваемых экспериментальных условиях вносят реакции толуола с атомами кислорода O и гидроксильным радикалом OH:

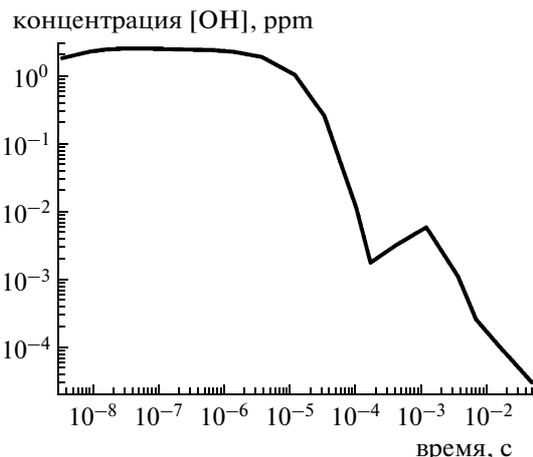


При температуре газа  $T = 340$  К суммарная константа скорости взаимодействия гидроксильного радикала OH с молекулой толуола примерно на 2 порядка выше, чем константа скорости взаимодействия молекул  $C_6H_5CH_3$  с атомами кислорода [22]. В этой ситуации, как показывают расчеты, значительная часть наработанных атомов кислорода расходуется на генерацию озона.

На рис. 5 приведена полученная в численных расчетах временная динамика вкладов основных каналов разрушения толуола. Как видно из представленных на рис. 5 результатов, определяющий вклад в разрушение толуола в тлеющем разряде во влажном воздухе вносит гидроксильный радикал OH, концентрация которого увеличивается с ростом влажности. На рис. 5 кривая 2 представляет суммарный вклад реакций (2) и (3), при этом ана-



**Рис. 5.** Вклад отдельных каналов в разрушения толуола: 1 — реакция 1; 2 — реакции 2, 3; 3 — суммарное удаление  $C_6H_5CH_3$ . Начальная концентрация толуола  $[C_6H_5CH_3]_0 = 125$  ppm, температура газа  $T = 340$  К, удельный энерговклад — 15 Дж/л, влажность  $\varepsilon = 1.2\%$ .



**Рис. 6.** Расчетная временная динамика гидроксильного радикала  $[OH]$  в послеразрядной стадии. Начальная концентрация толуола  $[C_6H_5CH_3]_0 = 125$  ppm, температура газа  $T = 340$  К, удельный энерговклад — 15 Дж/л, влажность потока  $\varepsilon = 1.2\%$ .

лиз результатов расчетов показывает, что вклад двухчастичной реакции (3) не превышает 10%. Полученное в расчетах соотношение вкладов каналов (2) и (3) в разрушение толуола обусловлено невысокой температурой газа в тлеющем разряде  $T = 340$  К, при которой константа скорости процесса (2) примерно на порядок превышает константу процесса (3) [22].

Доминирующий при низких температурах газа канал (2) стоит в начале механизма разрушения толуола. Он состоит в присоединении радикала  $OH$  к ароматическому кольцу. Полученный радикал далее активно взаимодействует с молекулярным кислородом [1]. Последующие плазмохимические превращения приводят к конечным продуктам разложения ( $CO_2$  и  $H_2O$ ). Константа скорости реакции (2) убывает, а константа скорости реакции (3) растет при повышении температуры газа [22], поэтому в других типах газового разряда атмосферного давления (например, контрагированном тлеющем разряде, искре, дуге), в которых температура газа  $T$  превышает 1000 К, соотношение вкладов каналов (2) и (3) в разложение толуола меняется на обратное. Поэтому в случае высоких температур цепочка реакций разрушения толуола может быть другой.

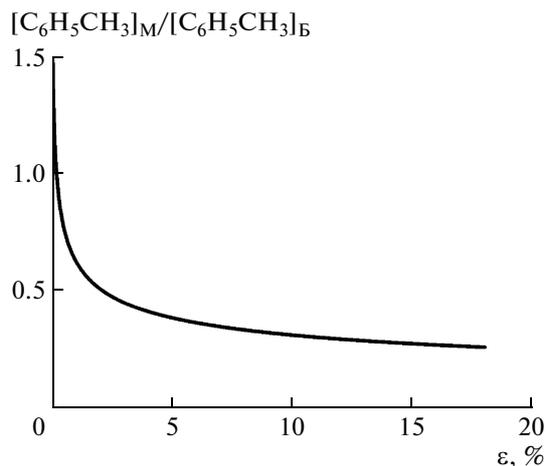
Вклад атомов кислорода в механизм разрушения толуола во влажном воздухе уменьшается с ростом концентрации паров  $[H_2O]$  и составляет 9% и 1.4% при влажности газа 1.2% и 10% соответственно. Метастабильные молекулы азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ , которые вносят определяющий вклад в разрушение  $C_6H_5CH_3$  в чистом азоте и дают заметный вклад в смеси  $N_2 : O_2$  при концентрациях кислорода менее 5%, не оказывают

заметного влияния на разрушение толуола во влажном воздухе. Отметим при этом, что вклад электронно-возбужденных молекул  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  и  $N_2(E_{sum})$  (реакции 1–3 в табл. 2) в наработку гидроксильного радикала  $OH$  является существенным.

Совместный анализ рис. 5 и рис. 6, на котором представлена временная динамика концентрации гидроксильного радикала  $[OH]$  в послеразрядной стадии, показывает, что в динамике разложения толуола во влажном воздухе явно присутствуют две характерные временные стадии: быстрая (длящаяся около 100 мкс) и медленная (длящаяся около 100 миллисекунд).

В течение разрядной стадии генерация радикала  $OH$  определяется диссоциацией молекулы  $H_2O$  прямым электронным ударом и при столкновении с электронно-возбужденными молекулами азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ ,  $N_2(E_{sum})$  и атомом кислорода  $O(^1D)$ , причем в последнем случае образуются сразу два радикала  $OH$ . В послеразрядной стадии на временах примерно до 100 мкс радикал  $OH$  нарабатывается только в столкновениях молекул воды с возбужденными частицами. На более длинных временах (вплоть до 100 мс) генерация  $OH$  происходит в реакции атомарного кислорода с продуктами разложения молекул толуола.

Как хорошо видно из рис. 6, в реакциях разрушения толуола участвуют радикалы  $OH$ , как нарабатанные в разряде, так и произведенные в послеразрядной стадии. Результаты численного моделирования показывают значительное увеличение концентрации радикала  $[OH]$  в раннем послесвечении по сравнению с разрядной стадией,



**Рис. 7.** Расчетное отношение  $[C_6H_5CH_3]_M/[C_6H_5CH_3]_B$  количества толуола  $[C_6H_5CH_3]_M$ , удаленного в течение медленной ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$  с) стадии, к количеству  $[C_6H_5CH_3]_B$ , удаленного в течение быстрой стадии ( $10^{-9}$ – $10^{-4}$  с), в зависимости от влажности потока  $\varepsilon$ .  $[C_6H_5CH_3]_0 = 125$  ppm,  $T = 340$  К, удельный энерговыход  $-15$  Дж/л.

достигающее 50% при невысоких уровнях влажности потока ( $\varepsilon \sim 1\%$ ). С ростом влажности обрабатываемого газа относительное увеличение концентрации  $[OH]$  в послесвечение уменьшается и составляет около 20% при  $\varepsilon = 10\%$ . Это связано с тем, что с ростом концентрации паров воды реакции тушения электронно-возбужденных молекул и атомов молекулами  $H_2O$  ускоряются и дают значительный вклад в течение разрядной стадии.

В течение медленной стадии послесвечения интенсивность реакций разрушения толуола на два–три порядка ниже, чем в быстрой стадии, однако за счет большой длительности этой стадии ее вклад в разрушение толуола сопоставим с вкладом быстрой стадии. На рис. 7 приведена кривая отношения вклада медленной стадии к вкладу быстрой стадии в зависимости от влажности потока. Как видно, с ростом концентрации паров воды относительный вклад медленной стадии уменьшается, хотя остается заметным (на уровне 30%) даже при  $\varepsilon = 18\%$ .

Анализ кинетики разрушения толуола в течение медленной стадии показывает, что основной канал разрушения толуола здесь также связан с реакцией  $C_6H_5CH_3 + OH$ , однако происхождение гидроксильного радикала на этих временах другое, чем на быстрой стадии. Как хорошо видно из рис. 6, радикал  $OH$ , нарабатанный как в разряде, так и в раннем послесвечении, практически полностью расходуется к моменту времени  $t = 100$  мкс. Между тем, при  $t > 100$  мкс концентрация  $OH$  вновь начинает нарастать с течением времени. Генерация гидроксильного радикала  $OH$  на этих

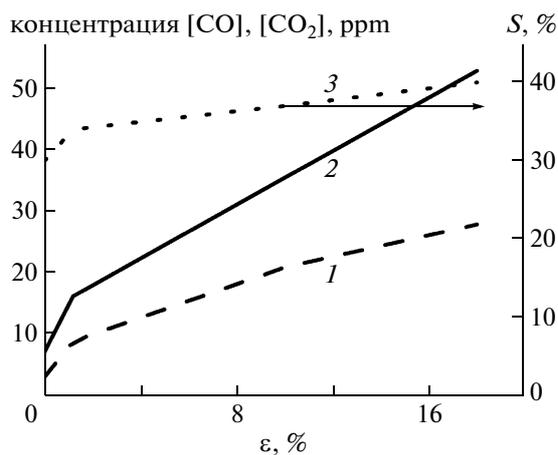


**Рис. 8.** Энергетическая цена удаления одной молекулы  $C_6H_5CH_3$  в зависимости от влажности  $\varepsilon$  (линии — результаты численного моделирования, символы — экспериментальные данные): 1 — начальная концентрация толуола  $[C_6H_5CH_3]_0 = 15$  ppm, 2 — начальная концентрация толуола  $[C_6H_5CH_3]_0 = 125$  ppm. Удельный энерговыход  $-10$  Дж/л, остальные параметры соответствуют рис. 2.

временах происходит в плазмохимических реакциях конверсии толуола, инициируемых тлеющим разрядом. Проведенное численное моделирование показало, что при фиксированной влажности потока относительный вклад медленной стадии увеличивается с ростом удельного энерговыхода в газ, а также начального содержания толуола и составляет 40–60%.

На рис. 8 представлено поведение энергетической цены разрушения одной молекулы  $C_6H_5CH_3$  в зависимости от влажности при разных начальных концентрациях толуола. Видно, что энергетическая цена монотонно уменьшается с ростом влажности потока, при этом при высокой концентрации паров  $[H_2O]$  (18%) наблюдается эффект насыщения энергетической цены с ростом концентрации  $[H_2O]$ . Сравнение рис. 3, рис. 4 и рис. 8 показывает, что при фиксированном энерговыходе степень удаления  $C_6H_5CH_3$  убывает с ростом начального содержания толуола, однако энергетическая эффективность процесса очистки при этом существенно повышается.

Поведение энергетической цены при увеличении влажности напрямую связано с механизмом разрушения  $C_6H_5CH_3$  в результате реакций с  $OH$ . При невысоких уровнях влажности рост концентрации паров воды приводит к подъему приведенной напряженности электрического поля и увеличению концентрации гидроксильного радикала  $[OH]$ , что вызывает резкое уменьшение энергетической цены разрушения 1 молекулы  $C_6H_5CH_3$ . При дальнейшем увеличении влажности происходит значительное уменьшение плот-



**Рис. 9.** Расчетные зависимости концентраций  $[CO_2]$  (1),  $[CO]$  (2) и селективности  $S$  выхода  $CO_2$  (см. стр. 14) (3) на выходе плазмохимического реактора от влажности потока  $\varepsilon$ . Удельный энергозатрат  $100 \text{ Дж/л}$ ,  $[C_6H_5CH_3]_0 = 125 \text{ ppm}$ ,  $T = 340 \text{ К}$ .

ности электронов в разряде вследствие их диссоциативного прилипания к молекулам  $H_2O$ , рост концентрации гидроксильного радикала существенно замедляется и снижение энергетической цены происходит более медленно.

Падение энергетической цены с ростом начальной концентрации толуола является общей закономерностью всех электрофизических методов газоочистки. Причина такого поведения кроется в неселективности плазменного процесса, т.е. в наличии большого числа каналов гибели химически активных частиц, нарабатанных в разряде. Другими словами, помимо полезных каналов расходования активных частиц в реакциях с молекулами толуола, они исчезают и в реакциях с другими молекулами и атомами, в том числе, и в реакциях взаимной рекомбинации. Очевидно, что относительный вклад этих побочных реакций (вредных для целей газовой очистки, поскольку они уменьшают ее энергетическую эффективность) увеличивается при уменьшении концентрации вредных молекул. Проведенное моделирование показало, что реакции взаимной рекомбинации гидроксильных радикалов  $OH$  начинают оказывать заметное влияние на их баланс в случае, если концентрация молекул толуола опускается ниже  $5\text{--}10 \text{ ppm}$  (в зависимости от влажности потока).

Основной канал роста энергетической цены разрушения молекулы  $C_6H_5CH_3$  в условиях тлеющего разряда связан с реакцией



в которой теряется две активные частицы, играющие ключевые роли в механизме разрушения толуола.

#### 4.3. Состав и концентрации основных продуктов разрушения толуола

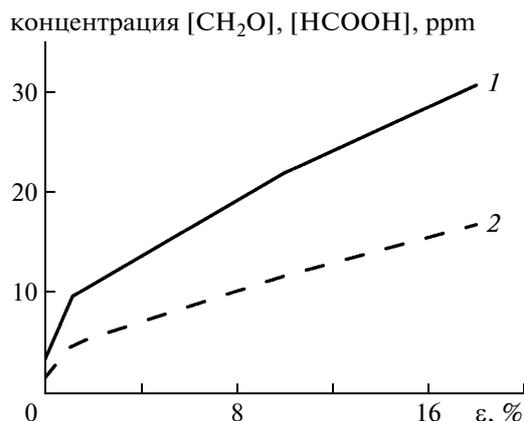
Наличие паров воды приводит не только к повышению эффективности удаления толуола, но и к количественным и качественным изменениям в составе промежуточных и конечных продуктов разложения  $C_6H_5CH_3$ . Например, во влажном потоке происходит значительное уменьшение концентрации такого стабильного промежуточного продукта как ацетилен  $C_2H_2$ , концентрация которого была достаточно высокой и не зависящей от содержания кислорода при разложении  $C_6H_5CH_3$  в сухой газовой смеси  $N_2 : O_2$  [1].

На рис. 9 представлены результаты расчетов по наработке окислов углерода  $CO$  и  $CO_2$  при различных влажностях потока. Здесь же приведена зависимость селективности  $S$  выхода двуокиси углерода  $CO_2$  от влажности [30]

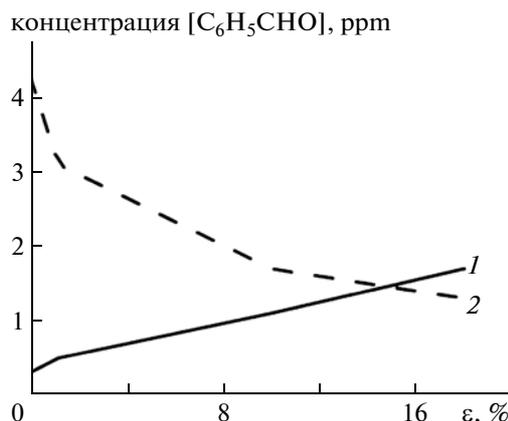
$$S = [CO_2]/([CO_2] + [CO]). \quad (5)$$

Окислы углерода наряду с водой являются конечными стабильными продуктами разложения летучих органических соединений, поэтому их наработка является показателем полноты окисления толуола. При этом наиболее предпочтительным с точки зрения целей газоочистки является высокий выход двуокиси углерода  $CO_2$  как экологически менее опасного продукта, нежели монооксида  $CO$ . Определенная по формуле (5) селективность  $S$  является количественным показателем полноты окисления промежуточных продуктов до конечного экологически безопасного стабильного продукта.

Как видно из рис. 9, при фиксированном удельном энергозатрате в газ выход окислов углерода ( $CO$  и  $CO_2$ ) монотонно увеличивается с ростом влажности обрабатываемого потока. Анализ результатов расчетов показал, что скорость роста окислов углерода на выходе плазмохимического реактора заметно превышает скорость роста разрушения толуола при увеличении содержания паров воды в газе. Так, в сухом воздухе ( $\varepsilon = 0\%$ ) отношение числа молекул  $CO$  и  $CO_2$  на выходе реактора к числу разрушенных молекул  $C_6H_5CH_3$  равняется  $18\%$  (при удельном энергозатрате  $15 \text{ Дж/л}$ ), в то время как при влажности  $\varepsilon = 18\%$  это отношение равняется  $40\%$ . Т.о. увеличение влажности обрабатываемого тлеющим разрядом потока приводит не только к росту количества разрушенного толуола, но и к более полному окислению промежуточных продуктов разложения до конечных стабильных окислов  $CO$  и  $CO_2$ , при этом повышается доля (селективность  $S$ )  $CO_2$  в общем количестве окислов углерода. Анализ механизмов образования окислов углерода в рамках кинетической модели показал, что наибольший

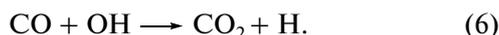


**Рис. 10.** Концентрация формальдегида [CH<sub>2</sub>O] (1) и муравьиной кислоты [НСООН] (2) на выходе плазмохимического реактора в зависимости от влажности потока ε. Удельный энерговыход 100 Дж/л, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 125 ppm, T = 340 К.



**Рис. 11.** Расчетная концентрация бензальдегида [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO] на выходе плазмохимического реактора в зависимости от влажности потока ε для разных удельных энерговыходов: 1 — 15 Дж/л; 2 — 100 Дж/л. [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 125 ppm, T = 340 К.

вклад в увеличение селективности CO<sub>2</sub> вносит реакция

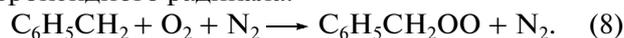


Спирты, альдегиды и карбоновые кислоты являются типичными промежуточными продуктами окисления ароматических углеводородов, в том числе и толуола [24]. На рис. 10 для примера приведены полученные при численном моделировании зависимости концентраций формальдегида [CH<sub>2</sub>O] и муравьиной кислоты [НСООН] от влажности потока при фиксированном удельном энерговыходе. Выбранные продукты находятся в конце длинной цепочки превращений молекулы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> в конечные продукты CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O и их эффективная наработка свидетельствует о возрастающей окислительной способности неравновесной низкотемпературной плазмы при увеличении влажности потока.

Более сложную, чем у CH<sub>2</sub>O, зависимость от влажности демонстрирует поведение другого альдегида — бензальдегида, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO (рис. 11). Бензальдегид является основным ароматическим промежуточным продуктом окисления толуола, который регистрируется во всех экспериментах по разложению C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> в кислородосодержащих газовых смесях [24]. Согласно модели [1], бензальдегид появляется в начале окислительной деструкции молекулы C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, происходящей без разрушения ароматического кольца. Первым шагом в образовании бензальдегида являются реакции (1) и (3), в результате которых появляется бензильный радикал C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, быстро взаимодействующий [24] либо с атомом кислорода O с образованием бензальдегида

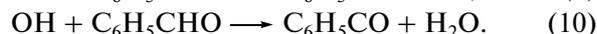


либо с молекулой кислорода O<sub>2</sub> с образованием пероксидного радикала:



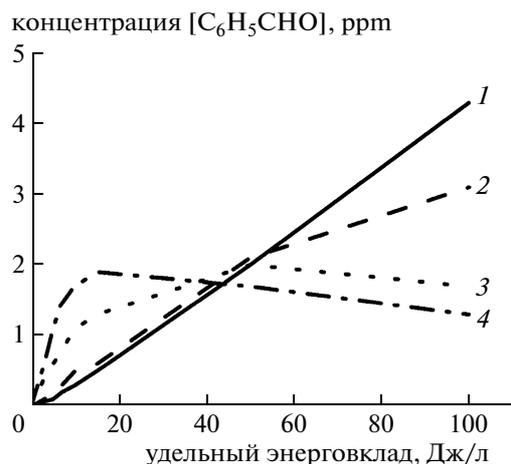
Реакции взаимной рекомбинации пероксидных радикалов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>OO приводят к наработке бензальдегида [24].

Как свидетельствует эксперимент [24], концентрация C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO при разрушении толуола в диэлектрическом барьерном разряде в сухой газовой смеси N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> демонстрирует немонокотное поведение с ростом удельного энерговыхода: вначале происходит увеличение концентрации C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO, которое затем сменяется ее понижением. Модель [1] воспроизводит экспериментально установленную динамику бензальдегида [24]. Основные каналы разрушения C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO связаны с реакциями



Расчеты, представленные на рис. 11, отражают сложность кинетических процессов динамики бензальдегида при наличии паров воды. Видно, что при невысоких удельных энерговыходах (15 Дж/л) увеличение влажности потока приводит к росту концентрации [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO], в то время как при повышенных энерговыходах (100 Дж/л) наблюдается обратная тенденция.

На рис. 12 приведены концентрации бензальдегида в зависимости от удельного энерговыхода при различных влажностях потока. Видно, что при ε = 0% происходит монотонный рост концентрации [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO] при увеличении энерговыхода. Насыщение роста [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO] и последующее падение в эксперименте [24], так же как и в численных расчетах [1], наступают при удельном энерговыходе 150–200 Дж/л. Появление паров во-

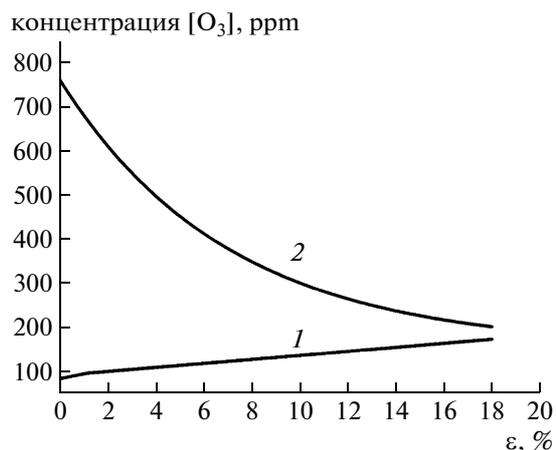


**Рис. 12.** Расчетная концентрация бензальдегида  $[C_6H_5CHO]$  на выходе плазмохимического реактора в зависимости от удельного энерговклада при разных влажностях потока  $\epsilon$ : 1 —  $\epsilon = 0\%$ ; 2 — 1.2%; 3 — 10%; 4 — 18%.  $[C_6H_5CH_3]_0 = 125$  ppm,  $T = 340$  К.

ды невысокой концентрации ( $\epsilon = 1.2\%$ ) в составе плазмообразующего газа (кривая 2) приводит к заметному снижению скорости роста концентрации  $[C_6H_5CHO]$  при энерговкладе  $q > 50$  Дж/л. Дальнейший рост влажности потока ( $\epsilon = 10\%$ ) вызывает уменьшение концентрации  $[C_6H_5CHO]$  при  $q > 50$  Дж/л, а существенное снижение скорости роста концентрации  $[C_6H_5CHO]$  происходит уже при  $q > 10$  Дж/л (кривая 3). При высоком уровне влажности ( $\epsilon = 18\%$ , кривая 4) рост концентрации бензальдегида  $[C_6H_5CHO]$  уже при  $q = 15$  Дж/л сменяется ее падением.

Как видно из рис. 12, удельный энерговклад, при котором отсутствует зависимость  $[C_6H_5CHO]$  от влажности, равняется  $q \sim 45$  Дж/л (точка пересечения всех четырех кривых). Анализ кинетических процессов в рамках развитой модели позволяет понять механизм влияния влажности на динамику бензальдегида. Увеличение влажности приводит к росту числа разрушенных молекул толуола и, соответственно, к увеличению плотности наработанных радикалов  $[C_6H_5CH_2]$ , что, в свою очередь, способствует повышению концентрации  $[C_6H_5CHO]$ . Основное разрушение молекул бензальдегида  $C_6H_5CHO$  в выбранных экспериментальных условиях происходит в реакции (10), константа скорости которой примерно в 25 раз выше, чем у реакции (9).

Интересно отметить, что константы взаимодействия атомов O и радикалов OH с молекулой  $C_6H_5CHO$  заметно превышают аналогичные константы взаимодействия с исходной молекулой  $C_6H_5CH_3$  [22]. Равновесная концентрация бензальдегида, при которой скорость разрушения  $C_6H_5CHO$  по реакции (10) сравнивается со скоро-



**Рис. 13.** Расчетная концентрация озона  $[O_3]$  на выходе плазмохимического реактора в зависимости от влажности потока  $\epsilon$  для различных удельных энерговкладов: 1 — 15 Дж/л; 2 — 100 Дж/л.  $[C_6H_5CH_3]_0 = 125$  ppm,  $T = 340$  К.

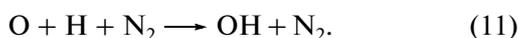
стью его образования, уменьшается с ростом влажности потока.

На рис. 13 представлены результаты численных расчетов по наработке озона на выходе плазмохимического реактора в зависимости от влажности обрабатываемого газа при разных удельных энерговкладах. Сравнение рис. 13 и рис. 11 показывает, что зависимость концентрации  $O_3$  от влажности имеет большое сходство с аналогичной зависимостью бензальдегида. Нарработка озона представляет особый интерес для проблемы очистки газовых выбросов от толуола. Известно [22], что в газовой фазе озон практически не взаимодействует с  $C_6H_5CH_3$  — константа скорости реакции озона с толуолом равняется  $k = 2 \times 10^{-22}$  см<sup>3</sup>/с. Однако, как показывают последние экспериментальные исследования [33], толуол, поглощенный адсорбентом, эффективно разлагается озоном в порах адсорбента. Поэтому размещение адсорбента на выходе плазмохимического реактора приводит к существенному увеличению степени разрушения толуола и росту энергетической эффективности газоочистки.

Из практики генерации озона в диэлектрическом барьерном разряде хорошо известно [34], что наличие паров воды в рабочей газовой смеси (кислород, воздух) приводит к заметному снижению концентрации  $O_3$  на выходе озонатора. Однако в настоящее время отсутствует полное понимание влияния паров  $H_2O$  на процесс образования озона. Разработанная кинетическая модель позволила установить основные механизмы влияния паров воды. Повышение  $[O_3]$  с ростом влажности потока при малых энерговкладах связано с увеличением приведенной напряженности элект-

трического поля  $E/N$  в тлеющем разряде (рис. 2). В этих условиях увеличивается генерация атомарного кислорода, в то время как концентрация продуктов диссоциации воды (радикалы  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) еще недостаточно высока, чтобы оказывать влияние на процессы образования озона.

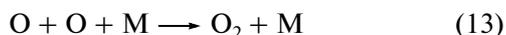
При повышенных энергозатратах происходит, как это видно из рис. 13, значительное падение концентрации  $\text{O}_3$  с ростом влажности потока. Расчеты показали, что при фиксированной влажности газа степень уменьшения концентрации  $\text{O}_3$  на выходе реактора увеличивается с увеличением удельного энергозатрата в газ. Установлено, что основной канал влияния влажности на выход озона связан с удалением атомов кислорода в каталитическом цикле, образованном двумя быстрыми реакциями (4) и (11). Полученный в реакции (4) атом водорода  $\text{H}$  быстро вступает в реакцию



Результирующий эффект реакций (4) и (11) может быть записан в виде:



Гидроксильный радикал  $\text{OH}$  выступает в роли катализатора реакции взаимной рекомбинации атомов кислорода, значительно ускоряет ее, при этом сам радикал  $\text{OH}$  не расходуется. Отметим, что взаимная рекомбинация атомов кислорода по каналу



в условиях эксперимента происходит значительно медленнее (константа реакции равняется  $k_{13} \sim (10^{-32} - 10^{-34}) \text{ см}^6/\text{с}$ ) [22]. Установленный каталитический цикл находит свое подтверждение в экспериментальных результатах работы [35], в которой показано, что скорость исчезновения атомов кислорода существенно возрастает при появлении паров  $\text{H}_2\text{O}$  в составе воздуха.

Наработка окислов азота является крайне нежелательным процессом при плазмохимической очистке загрязненных газовых потоков, т.к. эти окислы сами оказывают негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. С этой точки зрения динамика их концентраций при варьировании экспериментальных условий представляет особый интерес. Как было показано в [1], промежуточные продукты разложения толуола достаточно активно взаимодействуют с образующимися окислами азота. На важную роль окисла  $\text{NO}$  в механизме удаления полиароматического углеводорода — нафталина указано в [36].

На рис. 14 приведены расчетные зависимости концентраций оксидов азота  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$ , азотистой  $\text{HNO}_2$  и азотной  $\text{HNO}_3$  кислот на выходе плазмохимического реактора от влажности обрабатываемого потока при фиксированном энергозатрате. Видно, что появление паров воды не

концентрация  $[\text{NO}_2]$ ,  $[\text{N}_2\text{O}]$ ,  
 $[\text{HNO}_2]$ ,  $[\text{HNO}_3]$ , ppm

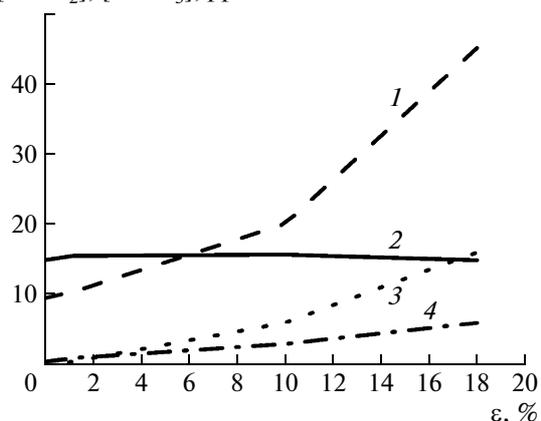


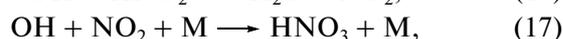
Рис. 14. Концентрации оксидов азота  $[\text{NO}_2]$  (1),  $[\text{N}_2\text{O}]$  (2), азотистой  $[\text{HNO}_2]$  (3) и азотной  $[\text{HNO}_3]$  (4) кислот на выходе плазмохимического реактора в зависимости от влажности потока  $\varepsilon$ .  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]_0 = 125 \text{ ppm}$ ,  $T = 340 \text{ K}$ , удельный энергозатрат  $100 \text{ Дж/л}$ .

оказывает какого-либо заметного влияния на выход закиси азота  $\text{N}_2\text{O}$ , в то же время концентрация двуокиси азота  $\text{NO}_2$  существенно повышается с ростом  $[\text{H}_2\text{O}]$ . Слабое влияние влажности на результирующую концентрацию оксида  $[\text{N}_2\text{O}]$  связано с медленностью реакции:



которая является основным каналом гибели  $\text{N}_2\text{O}$ . При выбранных экспериментальных условиях константа скорости реакции (14) составляет  $3.8 \times 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$  [18].

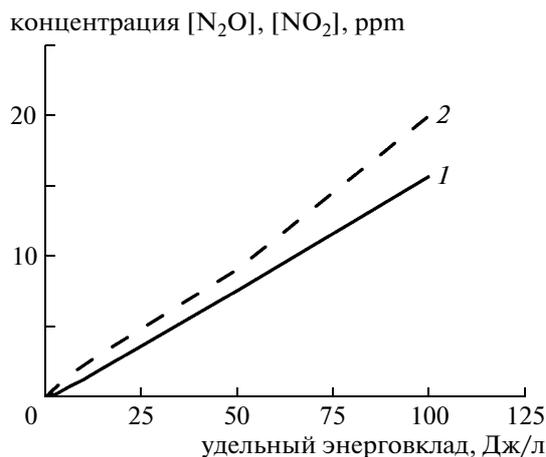
Интересно отметить, что концентрация третьего важного окисла азота, монооксида  $\text{NO}$ , существенно уменьшается с ростом влажности потока и оказывается заметно ниже (на уровне  $0.4 \text{ ppm}$ ), чем  $[\text{N}_2\text{O}]$  и  $[\text{NO}_2]$ . В рамках развитой кинетической схемы определяющее влияние паров воды на динамику окислов азота  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , а также наработку  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HNO}_3$  оказывают реакции:



Оказалось, что процесс тушения метастабильного атома азота  $\text{N}(^2D_0)$  молекулой  $\text{H}_2\text{O}$



который оказывал существенное влияние на наработку монооксида  $\text{NO}$  в импульсной короне [37], в условиях тлеющего разряда заметного эффекта на динамику  $\text{NO}$  не имеет. Причина такого



**Рис. 15.** Концентрация оксидов азота  $[N_2O]$  (1) и  $[NO_2]$  (2) на выходе плазмохимического реактора в зависимости от удельного энерговклада.  $[C_6H_5CH_3]_0 = 125$  ppm,  $T = 340$  К, влажность потока  $\varepsilon = 10\%$ .

различия заключается в величине приведенной напряженности электрического поля,  $E/N \leq 92$  Тд, которое реализуется в тлеющем разряде и было использовано в данных расчетах. При моделировании импульсной короны [37] предполагалось, что основная наработка активных частиц происходит в голове развивающегося стримера, где величина  $E/N$  существенно выше 92 Тд. Соответственно, концентрация возбужденного атома азота  $N(^2D_0)$  в условиях тлеющего разряда получается заметно меньше, чем в импульсной короне.

На рис. 15 изображены концентрации оксидов азота  $[N_2O]$  и  $[NO_2]$  в зависимости от удельного энерговклада в газ при фиксированной влажности. Видно, что наблюдается линейная зависимость выходных концентраций  $[N_2O]$  и  $[NO_2]$  от вложенной энергии. Если для  $N_2O$  такое поведение представляется вполне закономерным (нарабатываемый оксид  $N_2O$  слабо разрушается основными активными частицами O и OH), то для  $NO_2$  линейный рост получается в результате баланса процессов рождения и гибели (16)–(19).

## 5. ВЫВОДЫ

1. Разработана кинетическая модель плазмохимического разрушения толуола в неравновесной низкотемпературной плазме в смеси  $N_2 : O_2 : H_2O$ . Результаты численного моделирования находятся в хорошем соответствии с полученными экспериментальными данными по степени разрушения толуола в тлеющем разряде атмосферного давления.

2. Экспериментально и теоретически продемонстрировано существенное влияние влажно-

сти обрабатываемого газового потока на эффективность удаления толуола в тлеющем разряде атмосферного давления. Определены основные механизмы влияния влажности на процесс разрушения толуола  $C_6H_5CH_3$ .

3. В газовой смеси  $N_2 : O_2 : H_2O$  наибольший вклад в разложение  $C_6H_5CH_3$  в тлеющем разряде вносит реакция молекулы толуола с гидроксильным радикалом OH. Вклад атомов кислорода в удаление  $C_6H_5CH_3$  невелик и уменьшается с ростом влажности.

4. Численным моделированием показано существование двух стадий в процессе разложения толуола, отличающихся длительностью и интенсивностью плазмохимических процессов разрушения  $C_6H_5CH_3$ . Первая (быстрая) стадия заканчивается примерно через 100 мкс после окончания разряда, в то время как вторая (медленная) стадия, продолжается в течение нескольких десятков миллисекунд.

Основной механизм разрушения толуола в течение обеих стадий одинаков и связан с взаимодействием молекул  $C_6H_5CH_3$  с гидроксильным радикалом OH, однако источники радикала OH на этих стадиях различные. В течение быстрой стадии происходит расходование гидроксильного радикала, наработанного в тлеющем разряде в процессах диссоциации молекул воды прямым электронным ударом, а также при взаимодействии молекул  $H_2O$  с электронно-возбужденными молекулами и атомами азота и кислорода в разряде и раннем послесвечении. Вторая стадия характеризуется существенно меньшей по сравнению с первой стадией скоростью разрушения толуола, которая определяется интенсивностью наработки гидроксильного радикала за счет плазмохимических реакций между продуктами разложения  $C_6H_5CH_3$  и атомами кислорода.

5. Соотношение вкладов быстрой и медленной стадий в общее разрушение толуола зависит от влажности потока, удельного энерговклада в обрабатываемый газ и исходного содержания толуола. При фиксированном энерговкладе в газ доля медленной стадии в разрушение толуола уменьшается с ростом влажности потока, при этом даже при высокой влажности ( $\varepsilon = 18\%$ ) этот вклад сопоставим (~30%) с вкладом быстрой стадии. Увеличение энерговклада и исходного содержания толуола в газе приводят к повышению вклада медленной стадии в разрушение  $C_6H_5CH_3$ .

6. Наличие паров воды в обрабатываемом газовом потоке оказывает существенное влияние на состав и динамику промежуточных и конечных продуктов плазмохимического разложения толуола. Увеличение влажности потока приводит к заметному повышению выхода углекислого газа  $CO_2$  по отношению к CO, подавлению выхода ацетилена  $C_2H_2$  и значительному уменьшению

выхода озона. Установлен каталитический цикл с участием гидроксильного радикала ОН в качестве катализатора, приводящий к значительному ускорению рекомбинации атомов кислорода и подавлению образования озона при наличии паров воды в составе плазмообразующего газа.

Авторы выражают благодарность Н.А. Дятко, А.П. Напартовичу, Б.В. Потапкину, С.Я. Уманскому и М.А. Деминскому за плодотворное обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-01289а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трушкин А.Н., Кочетов И.В. // Физика плазмы. 2012. Т. 38. С. 447.
2. Vandembroucke A.M., Morrent R., De Geyter N., Leys C. // J. Hazardous Materials. 2011. V. 195. P. 30.
3. Rudolph R., Francke K.P., Miessner H. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2002. V. 22. P. 401.
4. Akishev Yu.S., Karalnik V.B., Kochetov I.V. et al. // Proc. of 16<sup>th</sup> Int. Symp. on Plasma Chem. P. 226. Taormina, Italy, 2003.
5. Vertriest R., Morrent R., Dewulf J. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V. 12. P. 4121.
6. Lee H.M. and Chang M.B. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2003. V. 23. P. 541.
7. Guo Yu-fang, Ye Dai-qi, Chen Ke-fu, Tian Ya-feng // Plasma Chem. Plasma Proc. 2006. V. 26. P. 237.
8. Kogoma M., Miki Y., Tanaka K., Takahashi K. // Plasma Process. Polym. 2006. V. 3. P. 727.
9. Chang Ming Du, Jian Hua Yan, Bruno Cheron // Plasma Sources Sci. Technol. 2007. V. 16. P. 791.
10. Van Durme J., Dewulf J., Sysmans W. et al. // Chemosphere. 2007. V. 68. P. 1821.
11. Blin-Simiand N., Jorand F., Belhadj-Miled Z. et al. // Int. J. Plasma Environmental Sci. Techn. 2007. V. 1. P. 64.
12. Korzekwa R.A., Grothaus M.G., Hutcherson R.K. et al. // Rev. Sci. Instr. 1998. V. 69. P. 1886.
13. Futamura S., Terasawa T., Sugawara M. // Proc. 18<sup>th</sup> Int. Symp. Plasma Chem. 2007. Kyoto, Japan.
14. Chin D.N., Park C.W., Hahn C.W. // Bull. Korean Chem. Soc. 2000. V. 21. P. 228.
15. Falkenstein Z., Coogan J.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. V. 30. P. 817.
16. Akishev Y., Goossens O., Callebaut T. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 2875.
17. Akishev Y., Deryugin A., Kochetov I. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. V. 26. P. 1632.
18. Акишев Ю.С., Дерюгин А.А., Каральник В.Б. и др. // Физика плазмы. 1994. Т. 20. С. 571.
19. Becker K.H., Fink E.H., Groth W. et al. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1972. № 53. P. 35.
20. Balamuta J., Golde M.F. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 2430.
21. Itikawa Y., Mason N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. P. 1.
22. Manion J.A., Huie R.E., Levin R.D. et al. // NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4.3, Data version 2008.12, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. : <http://kinetics.nist.gov/>.
23. Sieck L.W., Buckley T.J., Herron J.T., Green D.S. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2001. V. 21. P. 441.
24. Blin-Simiand N., Jorand F., Magne L. et al. // Plasma Chem. Plasma Proc. 2008. V. 28. P. 429.
25. Master Chemical Mechanism // Leeds University, GB : <http://www.mcm.leeds.ac.uk/MCM>.
26. Miller J.A., Melius C.F. // Combustion and Flame. 1992. V. 91. P. 21.
27. Knystautas R., Lee J.H.S., Shepherd J.E., Teodorczyk A. // Combustion and Flame. 1998. V. 115. P. 424.
28. Zhang H.-Y., McKinnon J.T. // Combust. Sci. Tech. 1995. V. 107. P. 261.
29. Pitz W.J., Westbrook C. K. // Combustion and Flame. 1986. V. 63. P. 113.
30. Deminsky M., Chorkov V., Belov G. et al. // Computational Materials Sci. 2003. V. 2. P. 169.
31. Акишев Ю.С., Грушин М.Е., Кочетов И.В. и др. // Физика плазмы. 2000. Т. 26. С. 1.
32. Kim H.H., Ogata A. and Futamura S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 1292.
33. Ogata A., Kim H.H., Oh S.M. et al. // Proc. Int. Conf. on Electrostatic Precipitation. P. 1. Cairns, Australia, 2006.
34. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд. МГУ, 1989.
35. Ono R. and Oda R. // Int. J. Plasma Envir. Sci. & Tech. 2007. V. 1. P. 123.
36. Bityurin V.A., Filimonova E.A., Naidis G.V. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2009. V. 37. P. 911.
37. Железняк М.Б., Филимонова Е.А. // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. С. 557.