

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА

**КУДІН ДМИТРО ВІКТОРОВИЧ**

УДК: 537.523.2: 537.523.3:66.086.2:66.074.388

**НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ НЕРІВНОВАЖНІ ПЛАЗМОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ  
У БЕЗБАР'ЄРНОМУ ГАЗОВОМУ РОЗРЯДІ АТМОСФЕРНОГО ТИСКУ У  
ПОВІТРІ З ДОМІШКОЮ ВУГЛЕВОДНІВ**

01.04.08 – фізика плазми

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті плазмової електроніки та нових методів прискорювання Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України

**Науковий керівник:** кандидат фізико-математичних наук  
**Голота Володимир Іванович,**  
plasma development lead scientist in Somino Global, LLC  
(MI, United States).

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук,  
професор **Веклич Анатолій Миколайович,**  
Київський національний університет імені Тараса  
Шевченка МОН України,  
професор кафедри фізичної електроніки;

кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Середа Костянтин Миколайович,**  
Харківський національний університет імені  
В. Н. Каразіна МОН України,  
доцент кафедри прикладної фізики та фізики плазми.

Захист дисертації відбудеться ” 23 ” грудня 2021 р. о 15-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.12 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: 61108, м. Харків, пр. Академіка Курчатова, 31, ауд. 313.

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна МОН України за адресою: 61022, м. Харків, майдан Свободи 4.

Автореферат розісланий “19” листопада 2021 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
Д 64.051.12



Андрій ГАХ

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Летючі вуглеводневі сполуки мають значний вплив на повсякденне життя людини. Значна частина вуглеводнів, таких як фенол, циклогексан, діхлоретан та інші мають значну канцерогенну дію на здоров'я людини навіть у незначних концентраціях (менше 0,1 мг/л). Другим актуальним напрямком використання плазмохімічних систем є контроль вмісту домішки етилену та інших «фітогормонів» у повітрі в технологіях зберігання сільськогосподарської продукції. Слід зазначити, що очищення повітря від летючих вуглеводневих сполук є складною технологічною задачею, так як необхідно обробляти великі об'єми повітря і забезпечувати дуже низький рівень остаточної концентрації вуглеводнів. Високу ефективність плазмохімічних систем пов'язують з можливістю прямої активації хімічних реакцій за рахунок збудження коливальних та обертальних енергетичних рівнів молекул та зниження енергетичного порогу реакцій. Плазмохімічні системи активно впроваджуються як у системах очищення викидів промислових підприємств, так і у компактних системах контролю складу повітря. В світі давно і активно проводяться роботи по використанню низькотемпературної плазми газового розряду для очищення повітря від домішок вуглеводнів, особливо слід відмітити роботи З. Мачала, М.А. Маліка, Н. Кіма, А. Огати, В. Демидюка, М.Т. Кілпатріка і Т. Оги. В ННЦ ХФТІ в роботах Карася В.І., Голоти В.І., Тарана Г.В. вже продемонстровано високу ефективність використання безбар'єрного газового розряду з різко неоднорідним розподіленням електричного поля для плазмохімічних систем генерації озону. Показано, що на відміну від традиційних плазмохімічних систем з діелектричним бар'єром у розрядному проміжку, безбар'єрні плазмохімічні системи є більш надійними, так як ймовірні іскрові пробої у розрядному проміжку не викликають руйнацію плазмохімічного реактора.

Таким чином, проведення досліджень плазмохімічних процесів у безбар'єрному газовому розряді у повітрі з домішкою є актуальною задачею.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у відділі низькотемпературної нерівноважної плазмохімії ІПЕНМП ННЦ „ХФТІ” згідно з індивідуальним планом науково-дослідних робіт аспіранта ННЦ „ХФТІ” в рамках виконання робіт за темами: «Теоретичні і експериментальні дослідження газових розрядів у безбар'єрних плазмохімічних реакторах, розробка нових плазмохімічних технологій обробки газів». (№ д/р 0111U009557; Шифр теми III-3-11) та «Дослідження газових розрядів з сильно неоднорідним розподілом електричного поля. Технологічні застосування безбар'єрних плазмохімічних реакторів». (№ д/р 0116U006488; Шифр теми III-5-16) ІПЕНМП ННЦ ХФТІ при підтримці проектів УНТЦ Р287 „Розробка комерційного плазмохімічного реактора в Україні”, Р443 „Високопродуктивні безбар'єрні озонатори” та Р658 “Розробка високоефективних систем обробки води”.

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є визначення впливу низькотемпературних нерівноважних процесів у безбар'єрному газовому розряді

атмосферного тиску у повітрі на механізми плазмохімічного окиснення домішок вуглеводнів. Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішити наступні завдання:

- Провести аналіз літературних даних щодо існуючих методів очищення повітря та плазмохімічних систем атмосферного тиску, в яких плазма утворюється за рахунок різних механізмів: розряд з діелектричним бар'єром, СВЧ, ВЧ, дуговий, безбар'єрний розряд та ін. Визначити критерії ефективності використання газових розрядів.
- Визначити домішки вуглеводнів, що будуть використовуватися у якості модельних. Розробити методику хроматографічного та мас-спектрометричного аналізу продуктів плазмохімічних реакцій.
- Розробити та виготовити експериментальні стенди для дослідження низькотемпературних нерівноважних процесів у безбар'єрному газовому розряді атмосферного тиску при додаванні домішок вуглеводнів у газовий потік. Розробити методику аналізу електродинамічних параметрів розряду.
- Провести моделювання фізичних процесів у безбар'єрному газовому розряді та теоретично визначити характер залежності концентрації вуглеводнів у повітрі від часу при окисненні у повітрі під дією різних чинників.
- Провести дослідження плазмохімічного окиснення домішок модельних вуглеводнів у повітрі, та впливу домішок вуглеводнів на електродинамічні параметри безбар'єрного газового розряду.

**Об'єкт дослідження:** низькотемпературні нерівноважні плазмохімічні процеси у безбар'єрному газовому розряді атмосферного тиску у повітрі з домішкою вуглеводнів.

**Предмет дослідження:** електродинамічні характеристики газового розряду та хімічний склад газу до і після плазмохімічного реактора.

**Методи дослідження:** фізичні та фізико-хімічні методи аналізу (газова хроматографія, мас-спектрометрія), методи аналізу електродинамічних параметрів безбар'єрного газового розряду, комп'ютерні методи моделювання плазмових та плазмохімічних процесів, комп'ютерні методи обробки експериментальних даних.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У дисертаційній роботі вперше: показано високу ефективність використання безбар'єрного розряду з різко неоднорідним розподілом електричного поля для окиснення домішок модельних летючих вуглеводнів у повітрі, що може сягати 99,9 %.

виявлено, що домішки циклогексану, етанолу, бензолу, бензальдегіду та інших вуглеводнів у повітрі, що не містять галогенів призводять до підвищення амплітуди імпульсів струму при однакових імпульсах високовольної напруги, що прикладається до розрядного проміжку, а домішки галогенвмісних вуглеводнів до зниження амплітуди імпульсів струму.

встановлено, що для низьких початкових концентрацій етанолу та метанолу у повітрі (0,05-0,2 об. %) проміжними продуктами окиснення є спочатку альдегіди, а

потім відповідні кислоти. Показано, що продукти плазмохімічних реакцій суттєво відрізняються для різних модельних домішок.

продемонстровано, що при підвищенні рівня потужності, що вкладено у розряд зростає концентрація кінцевих продуктів та зменшується концентрація проміжних.

Запропоновано теоретичну модель, яка описує концентрацію етилену та озону у герметичному об'ємі при роботі плазмохімічного реактора. Показано, що зміна концентрації етилену відповідає «кінетиці (псевдо) першого порядку», що узгоджується з експериментальними даними.

**Практичне значення одержаних результатів.** Результати досліджень дозволили перейти до створення плазмохімічних систем очищення повітря на базі безбар'єрного газового розряду. Протестовано напівпромислову плазмохімічну систему окиснення домішки етилену у повітрі і продемонстровано вплив плазмохімічної обробки на ефективність зберігання плодоовочевої продукції.

**Особистий внесок здобувача.** Всі результати, що увійшли у дисертацію отримано у співавторстві при безпосередній участі автора. Особистий внесок здобувача у всіх опублікованих роботах [1-10]: проводив аналіз літературних джерел, ставив завдання досліджень, проводив вибір наукових підходів до їх вирішення, проводив числові розрахунки, розробляв експериментальні стенди та проводив експериментальні дослідження. Спільно з співавторами аналізував здобуті результати, проводив підготовку їх до публікації, готував статті та презентації доповідей за темою дисертації. Ним особисто отримані всі результати, що представлені в дисертації. При підготовці експериментів, формулюванні висновків, підготовці публікацій за результатами досліджень внесок автора був визначальним. Конкретний внесок здобувача є таким. У роботі [1] автором проведено експериментальне дослідження конверсії домішки етанолу і метанолу у низькотемпературній плазмі безбар'єрного газового розряду атмосферного тиску. Встановлені проміжні та кінцеві продукти плазмохімічних реакцій. В роботах [2,8] автором проведено експериментальне дослідження конверсії домішки діхлоретану.

В роботах [3,9] здобувачем проведено експериментальне дослідження конверсії домішок діхлоретану, етанолу та циклогексану. Встановлені відмінності впливу типу домішки на електродинамічні параметри газового розряду.

В роботах [4а] автором представлено теоретичну модель хімічного реактора з вмістом етилену та озону та врахуванням впливу стінки. Проведено чисельне моделювання для визначення характеру залежності концентрації етилену від часу для кількох наборів параметрів

В роботах [4b,6] автором проведено експериментальне дослідження окиснення домішки етилену у низькотемпературній плазмі безбар'єрного газового розряду атмосферного тиску. Встановлено особливості процесів та продемонстровано високу ефективність.

В роботах [5] автором проведено експериментальне дослідження особливостей горіння розряду атмосферного тиску для двох безбар'єрних плазмохімічних реакторів різних типів. Встановлено особливості режимів горіння розряду для реакторів типу «голка-площина» та «струнного» типу для різних витрат повітря

крізь плазмохімічний реактор. Визначено оптимальні параметри для коронного режиму горіння розряду для реакторів кожного типу з комбінованим високовольтним живленням. В роботі [7] автором представлено експериментальне дослідження використання продуктів плазмохімічних реакцій для обробки плодово-овочевої продукції.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи були представлені, доповідалися і обговорювалися на міжнародних конференціях: XI міжнародному семінарі "Плазмова електроніка та нові методи прискорення", (Харків, Україна, 23-27 серпня 2010), International Conference-School on Plasma Physics and Controlled Fusion (Alushta, Ukraine, 13-18 September 2010), International Conference of young scientists and post-graduates (Ukraine, Uzhhorod, May 24-27, 2011), XIV міжнародній конференції "Плазмова електроніка та нові методи прискорення" (Україна, Харків, 27-31 серпня, 2018), Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції здобувачів вищої освіти і молодих учених «Метрологічні аспекти прийняття рішень в умовах роботи на техногенно небезпечних об'єктах» (Україна, Харків, 4-5 листопада 2019), XV міжнародній конференції "Плазмова електроніка та нові методи прискорення"(Україна, Харків, 7-9 вересня 2021) та численних наукових семінарах в Інституті плазмової електроніки та нових методів прискорення ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України.

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 10 наукових праць, серед яких 1 статтю [1] опубліковано в спеціалізованому фаховому науковому виданні України, 6 статей [2-7] опубліковано в спеціалізованих наукових виданнях України, які включено в міжнародні наукометричні бази Scopus і Web of Science, 3 роботи [8-10] опубліковано в матеріалах і тезах доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, огляду літератури, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і 2 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 170 сторінок, з яких основний текст – 119 сторінки. Робота містить 60 рисунків та 14 таблиць. Список використаних джерел налічує 180 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована мета та завдання дослідження, визначені об'єкт і предмет дослідження, встановлені методи досліджень, висвітлена наукова новизна і практичне значення одержаних результатів, наведено відомості про апробацію і наукові публікації.

**У першому розділі** проведений огляд літературних джерел, пов'язаних з науковим завданням дослідження. Проаналізовано особливості використання газових розрядів у низькотемпературних плазмохімічних системах та вплив початкового складу газу на ефективність ініціювання та проведення плазмохімічних реакцій.

Визначено діапазон витрат газу, що застосовується в лабораторних експериментах, що як правило коливається від 0,1 л/хв до 10 л/хв. Ефект зменшення витрати газу (швидкість потоку) логічно передбачає збільшення часу перебування вуглеводню в системі. Отже, ймовірність електронного удару чи реакцій між вуглеводнем та радикалами і метастабілами, що генеруються плазмою, зростає, що збільшує ефективність розкладання.

Показано, що значний вплив на продукти та ефективність плазмохімічних реакцій має первинний склад реагентів, тип газового розряду, що використовується для створення низькотемпературної плазми, температура газу, рівень вологості, витрати газовій суміші крізь плазмохімічний реактор та початкові концентрації складових. У більшості випадків ефективність плазмохімічного розкладання зростає при зростанні температури газу. Це пов'язується зі збільшенням швидкості реакцій радикалів O та OH з вуглеводнями за рахунок підвищення ендотермічного порогу цих реакцій. Однак даний механізм працює лише в тому випадку, коли розкладання вуглеводнів йде в основному через реакції з радикалами. Але, якщо більша частина розкладання йде внаслідок електронного удару (наприклад, для  $CCl_4$ ), в цьому випадку відсутня залежність від температури.

Вода відіграє важливу роль у хімії плазми, оскільки розкладається на радикали OH та H у газовому розряді. Сила окислення OH, як правило, набагато вища, ніж у інших окислювачів, таких як атоми кисню та пероксильні радикали. Введення водяної пари може спричинити зміни в електродинамічних параметрах розряду, привести до переходу фази горіння газового розряду у фазу іскрового пробою. Вплив води здебільшого вивчався у бар'єрних плазмохімічних реакторах. Але відомо, що на характеристики коронних розрядів також впливає наявність водяної пари. Принциповою перевагою безбар'єрного газового розряду з сильно неоднорідним полем є відсутність діелектричного бар'єру, наявність якого у плазмохімічних системах значно знижує час використання цих систем. Це дозволяє припустити можливість ефективного використання даного типу розряду для очищення повітря від домішок вуглеводнів.

Проведений аналіз літературних джерел підтверджує доцільність дослідження низькотемпературних нерівноважних плазмохімічних процесів у безбар'єрному газовому розряді атмосферного тиску.

Описано експериментальні дослідження плазмохімічних процесів (продуктів плазмохімічних реакцій) у безбар'єрному газовому розряді атмосферного тиску з домішкою летючих вуглеводнів.

Експериментальний стенд для дослідження розкладання вуглеводнів в безбар'єрному газовому розряді складається з системи газопідготовки, плазмохімічного реактора, високовольтного джерела живлення, системи контролю електродинамічних параметрів і системи аналізу складу газових сумішей. Принципова схема установки наведена на Рис. 1.

Система підготовки газових сумішей складається з мембранного компресора типу SLL-30 фірми SECON SANGYO Co (Японія), змішувальної ємності і регулюючих вентилів. Газовий потік барботувався крізь ємність з рідкими вуглеводнями для насичення парами. Плазмохімічний реактор (ПХР) складався з

трьох послідовно з'єднаних плазмохімічних реакторів коаксіального типу з центральним катодом, що складається з набору зіркоподібних електродів (в одному реакторі 100 шт., міжелектродний проміжок 5 мм, площа циліндричного електрода -  $880 \text{ см}^2$ ).



Рис. 1. Принципова схема установки.

Високовольтне імпульсне джерело живлення дозволяє формувати високовольтні імпульси субмікросекундної тривалості (800...2200 нс) з частотою повторення імпульсів 1...15 кГц та амплітудою до 15 кВ. Тривалість наростання переднього фронту імпульсів 500...1500 нс.

Після плазмохімічного реактора з потоку повітря проводився відбір проби для хроматографічного аналізу, який здійснювався за допомогою газового хроматографа HP 5890 Series II. Там же, крізь вакуумний натекатель, проводився відбір проби для мас-спектрометричного аналізу, який здійснювався з використанням мас-спектрометричного комплексу на підставі мас-спектрометра MX-7303, докладно описано нижче.

В експериментах використовувалися пари етанолу, метанолу, діхлоретану, циклогексану та ін. Концентрація парів вуглеводнів варіювалася в межах 0,05 ... 0,1% (об.) при витраті вуглеводнево-повітряної газової суміші 0.16, 0.5 і 1 л/хв.

Для етанол-повітряної газової суміші був проведений мас-спектрометричний аналіз продуктів плазмохімічних реакцій на виході з ПХР. Видно (див. рис. 2), що без розряду на мас-спектрах проявляються піки атомарного і молекулярного азоту і кисню, води, гідроксилу і аргону, а також характерна група етанолу. На мас-спектрах знятих з проби, що відібрано після ПХР з розрядом, крім перерахованих вище груп, видно появу нових піків, що відповідають атомним масам 15 ( $\text{CH}_3$ ), 30 ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), 31 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 43 ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ). Так як концентрація аргону в газі лишається постійною і для піку аргону не спостерігається перекриття з іншими речовинами, то пік 40 маси (Ar) використовувався для порівняння зміни амплітуд піків інших мас при аналізі експериментальних даних. На рис. 2 видно, що на мас-спектрі з розрядом амплітуда піка 46 атомної маси ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) зменшилася, а амплітуди піків, відповідно 44 атомної маси ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) і 18 атомної маси ( $\text{H}_2\text{O}$ ) збільшилися, щодо 40 маси (Ar). У складі газової суміші, після обробки низькотемпературною плазмою, реєструвалися також значні піки, відповідні ряду радикалів  $\text{CH}_3$  (15),  $\text{OH}$  (17),  $\text{CH}_3\text{O}$  (31),  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  (43),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (45) і хімічній сполуці формальдегід ( $\text{CH}_2\text{O}$ , 30). Поява піку

43 ( $C_2H_3O$ ) атомної маси і значне зростання піку 44 атомної маси, дозволяє зробити висновок, що в розряді утворюється значна кількість оцтового альдегіду ( $C_2H_4O$ ).

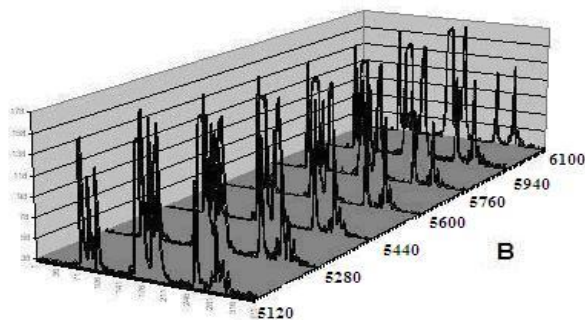


Рис. 2. Мас-спектри етанол-повітряної газової суміші при різних напругах на ПХР.

При збільшенні потужності, вкладеної в розряд, амплітуда піку сорок четвертої маси зростає відносно піку 40 маси, що означає, що із зростанням вкладеної потужності ступінь конверсії етанолу зростає.

Для визначення характерних механізмів хімічних реакцій в спирто-повітряній газовій суміші проведений хроматографічний аналіз продуктів реакцій в метанол-повітряній газовій суміші.

Порівняння отриманих хроматограм парів метанолу на виході з ПХР для напруг 5,7...6,1 кВ з хроматограмами парів формаліну (35% формальдегіду, 5% метанолу, >1% мурашиної кислоти), дозволяє ідентифікувати одержувані продукти як формальдегід ( $CH_2O$ ) і мурашину кислоту ( $HCOOH$ ), відповідно.

Таким чином, комбінацією хроматографічних і мас-спектрометричних методів встановлено, що окислення парів вуглеводнів (метанол, етанол) в низькотемпературній плазмі безбар'єрного газового розряду протікає з утворенням проміжних вуглеводневих сполук. Хроматографічне дослідження продуктів розкладання циклогексану в циклогексан-повітряній газовій суміші та діхлоретану у діхлоретан-повітряній газовій суміші не встановило утворення проміжних вуглеводневих сполук, при розкладанні парів вуглеводнів.

Ступінь конверсії вуглеводню визначимо як відношення різниці площ хроматографічних піків, без розряду і з розрядом, до площі піку без розряду. Залежність ступеня розкладання парів діхлоретану, циклогексану та етанолу від вкладеної потужності при витраті повітря, збагаченого парами вуглеводнів, 0,5 л/хв наведена на рис. 3.

Показано, що для значень вкладеної потужності порядку 40 Вт при витраті етанол- і циклогексан-повітряної суміші через ПХР 0,5 л/хв досягалося 90% розкладання парів вуглеводнів в розряді. Також, показано, що при однаковій вкладеної потужності пари етанолу і циклогексану розкладаються ефективніше, ніж пари діхлоретану, в безбар'єрному газовому розряді. Ступінь розкладання діхлоретану досягає 100% при вкладеній потужності більше 100 Вт. Продемонстровано можливість розкладання вуглеводнів різних типів.

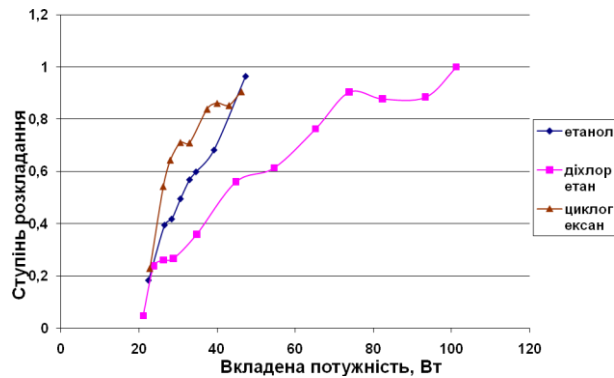


Рис. 3. Залежність ступеню розкладання вуглеводнів від потужності, що вкладено у розряд.

У другому розділі описано теоретичні (чисельні) та експериментальні дослідження впливу домішки вуглеводнів на параметри безбар'єрного газового розряду.

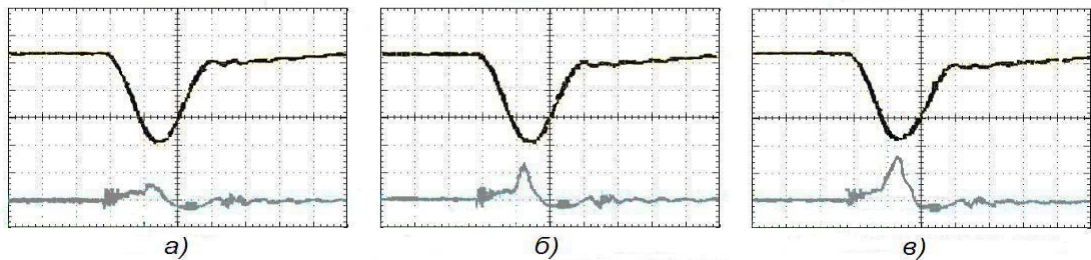
Для розробки та оптимізації конструкції високовольтних плазмохімічних реакторів необхідне розуміння теоретичних засад горіння високовольтного безбар'єрного розряду, у вигляді адекватної чисельної моделі, яка описує електродинамічні та кінетичні процеси, які відбуваються при запалюванні і горінні розрядів різних типів. В даний час, для моделювання плазмохімічних реакторів використовуються кінетичні, гідродинамічні, гібридні і глобальні моделі. Гідродинамічні і гібридні моделі широко використовуються для моделювання різних типів плазмових реакторів, таких, наприклад, як індуктивні і ємнісні джерела плазми, плазмові джерела світла, включаючи джерела світла високого тиску, в тому числі плазмові панелі. Гідродинамічні моделі являють собою систему рівнянь, яка включає рівняння безперервності в дрейфово-дифузійному наближенні з ненульовими правими частинами, які відображають народження і загибель заряджених частинок в обсязі, рівняння для перенесення електронної температури і рівняння Пуассона для обчислення самоузгоджених електричних полів. Вхідними для даних моделей є транспортні коефіцієнти які можуть бути визначені за допомогою рішення рівняння Больцмана. Для рішення рівняння Больцмана використовується пакет BOLSIG+, який дозволяє вирішувати рівняння Больцмана в двочленному наближенні для довільних газів і газових сумішей, для яких відомі перетину відповідних процесів.

Розраховано напруги запалювання розряду та ефективний коефіцієнт Таунсенда. Чисельно отримана порогова напруга запалювання розряду в чистому повітрі при  $E/N = 120$  Тд і показано збіг з існуючими літературними даними. Чисельно отримано напруга запалювання розряду для  $CH_4$  і  $HCl$ . Показано що розмноження електронів при атмосферному тиску стартує з  $E/N = 223$  Тд в  $CH_4$ , і при  $E/N = 199$  Тд в  $HCl$ . Чисельно показано, що з ростом концентрації електронегативних газів  $CH_4$  і  $HCl$  в діапазоні 1 % -20 % в повітрі напруга запалювання розряду зростає.

Показано, що при зростанні вмісту вологи в діапазоні 0,1-15 г/м<sup>3</sup> напруга запалювання збільшується з 119 Тд до 126,6 Тд. Таким чином зростання напруги запалювання розряду при зростанні вмісту вологи в газовій суміші пов'язане з

електронегативністю води. У підсумку це призводить до збільшення коефіцієнта прилипання і збільшенню електричного поля необхідного для запалювання розряду. Таким чином теоретично продемонстровано, що додавання електровід'ємної домішки до повітря призводить до зміни балансу між явищами розмноження електронів та прилипання та, як наслідок до зменшення струму розряду для однакових значень напруги горіння розряду.

Проведено вимірювання електродинамічних параметрів розряду. Характерні осцилограми для повітря й сумішей парів етанолу та метанолу з повітрям наведені на рис. 4.



*Рис. 4. Характерні осцилограми (500 нс/ поділлка) імпульсів струму (нижня, 200 мА/поділлка) і напруги (верхня, 2 кВ /поділлка): а) повітря; б) етанол-повітряна газова суміш; в) метанол-повітряна газова суміш,  $U = 5.8$  кВ,  $f = 15$  кГц;  $Q = 0,16$  л/хв (10 л/ год);  $T = 290$  °К.*

Видно, що як в повітрі, так і в етанол-повітряної суміші, із зростанням напруги на ПХР, зростає амплітуда імпульсу струму і повний струм розряду. При цьому форма імпульсу струму не змінюється. Для дослідження електродинамічних характеристик розряду в повітрі з домішкою парів інших модельних вуглеводнів були зняті осцилограми імпульсів напруги і струму, для домішки в повітрі парів дихлоретану і циклогексану при витраті вуглеводень-повітряної газової суміші через реактор 0,5 л/хв.

Порівняння осцилограм імпульсів струму і напруги для розряду в умовах потоку лабораторного повітря і потоку повітря з домішкою вуглеводнів, показало значну зміну амплітуди струмового імпульсу для домішки дихлоретану в повітрі (амплітуда зменшується), для домішки циклогексану і етанолу (амплітуда збільшується) без зміни форми. На рис. 5 наведена залежність амплітуди імпульсів струму від напруги прикладеного до ПХР.

Видно, що у всіх газових сумішах, що досліджувалися, із зростанням напруги на ПХР, зростає амплітуда імпульсу струму і повний струм розряду. У той же час, амплітуда імпульсу напруги, при якому відбувається перехід розряду в іскрову форму, для лабораторного повітря вище, ніж для етанол-повітряної суміші, і, відповідно, для дихлоретан-повітряної газової суміші вище, ніж для повітря, а для циклогексан-повітряної газової суміші нижче, ніж для етанол-повітряної.

Проведено експерименти по дослідженню впливу парів азотної та соляної кислот в потоці повітря на електродинамічні параметри розряду. Домішка соляної кислоти в потоці повітря виявляє значний вплив на електродинамічні параметри розряду. Амплітуда імпульсу струму зменшується відносно амплітуди імпульсу струму у потоці повітря без домішки соляної кислоти, що пов'язано з високою

електровід'ємністю хлору, котрий за рахунок прилипання значно зменшує щільність струму електронів.

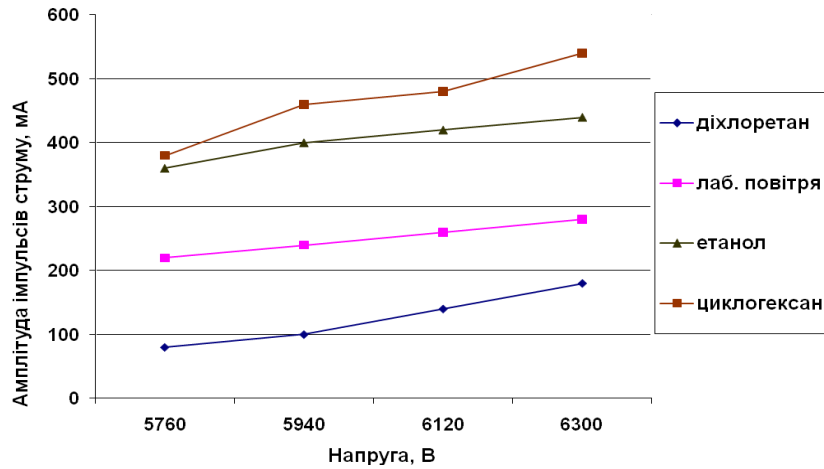
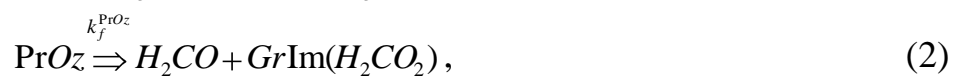


Рис. 5. Залежність амплітуди імпульсу струму від напруги, прикладеної до плазмохімічного реактора.

Таким чином, відмінність електродинамічних характеристик розряду в діхлоретан-повітряній газовій суміші від етанол-, метанол-і циклогексан-повітряних обумовлено наявністю хлору в структурі молекули діхлоретану та продуктів його іонізації і окислення. Хлор володіє високою спорідненістю до електронам, і, відповідно, може істотно вплинути на електронний струм, що протікає при мікросекундного розряді, навіть у якості незначної домішки. Це викликано зміною, яку вносять атоми галогенів у баланс прилипання та іонізації, так як швидкість прилипання при додаванні галогенів значно зростає.

У третьому розділі побудовано теоретичну модель кінетики реакцій окиснення етилену та розпаду озону в різних умовах. Так озоноліз етилену може бути описаний наступною схемою:



де  $PrOz$  – первиний озонід,  $GrIm$  – проміжний комплекс Гріджи (Criegee intermediate), котрий перетворюється в  $FSP$  – фінальний стабільний продукт. Врахуємо наявність етилену додатковим рівнянням (6), що відповідає схемі (1) - (3), і додатковим рівнянням в схемі (4), що додає ще один сорт частинок, при зіткненні з якими озон розпадається на кисень і атомарний кисень:



В (1)  $\xi = \{ N_2, O_2, H_2O, O_3, Al \text{ (скорочення від Alkene) } = C_2H_4\}$ ,  $k_f^\xi(T)$  - константа швидкості прямої реакції, вона, як і інші константи швидкостей реакцій, залежить від температури  $T$ ,  $k_r^\xi(T)$  - константа швидкості зворотної реакції. Система кінетичних рівнянь, що описує розпад озону за механізмом (4) - (6), якщо  $\xi = \{N_2, O_2, H_2O, O_3, Al\}$ , має вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{O_3}(t)}{dt} = & -k_f^{N_2}(T)C_{O_3}(t)C_{N_2}(t) + k_r^{N_2}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{N_2}(t) - k_f^{O_2}(T)C_{O_3}(t)C_{O_2}(t) + k_r^{O_2}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{O_2}(t) - \\ & - k_f^{H_2O}(T)C_{O_3}(t)C_{H_2O}(t) + k_r^{H_2O}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{H_2O}(t) - k_f^{O_3}(T)C_{O_3}(t)C_{O_3}(t) + k_r^{O_3}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{O_3}(t) - \\ & - k_f^{Al}(T)C_{O_3}(t)C_{Al}(t) + k_r^{Al}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{Al}(t) - k_f^O(T)C_{O_3}(t)C_O(t) - k_f^{*Al}(T)C_{O_3}(t)C_{Al}(t), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{O_2}(t)}{dt} = & +k_f^{N_2}(T)C_{O_3}(t)C_{N_2}(t) - k_r^{N_2}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{N_2}(t) + k_f^{O_2}(T)C_{O_3}(t)C_{O_2}(t) - k_r^{O_2}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{O_2}(t) + \\ & + k_f^{H_2O}(T)C_{O_3}(t)C_{H_2O}(t) - k_r^{H_2O}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{H_2O}(t) + k_f^{O_3}(T)C_{O_3}(t)C_{O_3}(t) - k_r^{O_3}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{O_3}(t) + \\ & + k_f^{Al}(T)C_{O_3}(t)C_{Al}(t) - k_r^{Al}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{Al}(t) + 2k_f^O(T)C_{O_3}(t)C_O(t), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_O(t)}{dt} = & +k_f^{N_2}(T)C_{O_3}(t)C_{N_2}(t) - k_r^{N_2}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{N_2}(t) + k_f^{O_2}(T)C_{O_3}(t)C_{O_2}(t) - k_r^{O_2}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{O_2}(t) + \\ & + k_f^{H_2O}(T)C_{O_3}(t)C_{H_2O}(t) - k_r^{H_2O}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{H_2O}(t) + k_f^{O_3}(T)C_{O_3}(t)C_{O_3}(t) - k_r^{O_3}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{O_3}(t) - \\ & + k_f^{Al}(T)C_{O_3}(t)C_{Al}(t) - k_r^{Al}(T)C_{O_2}(t)C_O(t)C_{Al}(t) - k_f^O(T)C_{O_3}(t)C_O(t), \end{aligned}$$

$$\frac{dC_{Al}(t)}{dt} = -k_f^{*Al}(T)C_{O_3}(t)C_{Al}(t),$$

де  $C_\xi(t)$  - об'ємна щільність частинок сорту  $\xi$  в [моль/м<sup>3</sup>], або [1/см<sup>3</sup>]. Для  $\xi = \{N_2, H_2O\}$  щільність частинок  $C_\xi(t)$  може залежати від часу тільки через початкові умови. Тому, далі вважаємо, що  $C_{N_2}(t) = const$ ,  $C_{H_2O}(t) = const$ . У порівнянні з розпадом озону в повітрі, який описується схемою (1), (6), наявність етилену призводить до додаткових членів в кожному з рівнянь. Крім того, з'являється ще одне рівняння, що описує озоноліз етилену.

Рівняння для  $C_{Al}(t)$  описує озоноліз етилену.

Рівняння можна записати у вигляді:

$$\frac{dC_{O_3}(t)}{dt} = -k_f^{*Al}C_{O_3}(t)C_{Al}(t) - \frac{2k_f^O F(t,T)(C_{O_3}(t))^2}{G(t,T)C_{O_2}(t) + k_f^O C_{O_3}(t)}, \quad (7)$$

$$\frac{dC_{O_2}(t)}{dt} = \frac{3k_f^O F(t,T)(C_{O_3}(t))^2}{G(t,T)C_{O_2}(t) + k_f^O C_{O_3}(t)}, \quad (8)$$

де введені такі позначення:

$$F(t,T) = \sum_{\xi} k_f^\xi(T)C_\xi(t), \quad (9)$$

$$G(t,T) = \sum_{\xi} k_r^\xi(T)C_\xi(t). \quad (10)$$

Якщо в правій частині (7) можна знехтувати другим членом, що малоймовірно, тому що з усіх механізмів загибелі озону в озono-повітряно-етиленової суміші залишається тільки озоноліз етилену за схемою (5), або, що те ж саме, за схемою (1) - (3), то (7), (8) інтегруються:

$$C_{O_3}(t) = \frac{C_{O_3}(0) - C_{Al}(0)}{1 - \frac{C_{Al}(0)}{C_{O_3}(0)} \exp(-k_f^{*Al}(C_{O_3}(0) - C_{Al}(0))t)}, \quad (11)$$

$$C_{Al}(t) = C_{O_3}(t) \frac{C_{Al}(0)}{C_{O_3}(0)} \exp(-k_f^{*Al}(C_{O_3}(0) - C_{Al}(0))t). \quad (12)$$

З (11), (12) легко отримати наступне  $k_f^{*Al}t = \frac{1}{C_{O_3}(0) - C_{Al}(0)} \ln\left(\frac{C_{Al}(0) C_{O_3}(t)}{C_{O_3}(0) C_{Al}(t)}\right)$ . Ця

формула використовувалася для експериментального визначення константи швидкості розпаду озону в повітрі з добавками етилену.

Чисельні оцінки  $F$  та  $G$ , з використанням констант швидкостей відповідних реакцій, для озono-повітряно-етиленової суміші, при атмосферному тиску і температурі  $T \sim 300$  К, для масової концентрації озону  $MC_{O_3}, MC_{Al} < 20$  г/м<sup>3</sup>, води  $MC_{H_2O} < 25$  г/м<sup>3</sup>, що по діаграмі Рамзина відповідає вологості до 100%, показують, що з хорошою точністю  $F$  та  $G$  не залежать від часу і визначаються початковими об'ємним щільностями азоту, води, кисню. Тому далі будемо вважати  $F$  та  $G$  заданими константами.

Проаналізуємо рівняння (8):

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = -k_f^{*Al} C_{O_3} C_{Al} - \frac{2k_f^o F}{GC_{O_2} + k_f^o C_{O_3}} C_{O_3}^2, \quad (13)$$

Якщо  $k_f^o C_{O_3} \gg GC_{O_2}$ , то розпад озону описується рівнянням:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = -k_f^{*Al} C_{O_3} C_{Al} - 2FC_{O_3}, \quad (14)$$

Якщо  $k_f^o C_{O_3} \ll GC_{O_2}$ , то маємо рівняння:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = -k_f^{*Al} C_{O_3} C_{Al} - 2\frac{k_f^o F}{GC_{O_2}} C_{O_3}^2. \quad (15)$$

Проаналізуємо чисельно граничні випадки розпаду озону і етилену в повітряно-озono-етиленової суміші (рівняння (14) - «кінетика першого порядку» і (15) - «кінетика другого порядку»). Маємо дві системи рівнянь:

$$k_f^o C_{O_3} \gg GC_{O_2}: \quad \frac{dC_{O_3}}{dt} = -A \cdot C_{O_3} \cdot C_{Al} - B \cdot C_{O_3}, \quad \frac{dC_{Al}}{dt} = -A \cdot C_{O_3} \cdot C_{Al}, \quad (16)$$

$$k_f^o C_{O_3} \ll GC_{O_2}: \quad \frac{dC_{O_3}}{dt} = -A \cdot C_{O_3} \cdot C_{Al} - B \cdot C_{O_3}^2, \quad \frac{dC_{Al}}{dt} = -A \cdot C_{O_3} \cdot C_{Al}, \quad (17)$$

які потрібно доповнити початковими умовами  $C_{O_3}(0)$  та  $C_{Al}(0)$ . Як показують моделювання, якщо в початковий момент часу озону мало, тобто, початкова концентрація етилену в 2 і більше разів вище початкової концентрації озону, то в напівлогарифмічному масштабі зниження концентрації озону має вигляд прямої незалежно від величин коефіцієнтів  $A$  і  $B$ .

Таким чином, при початкових концентраціях етилену в 2 і більше разів вище початкових концентрацій озону, неможливо за зовнішнім виглядом кривих розпаду озону визначити порядок кінетики. Більш того, навіть на тих кривих розпаду озону, які представлені в роботі і які явно не є прямими (криві розпаду озону при

початкових умовах  $\{C_{O_3}(0), C_{Al}(0)\} = \{1,1\}$  та  $\{10,1\}$ ), можна знайти лінійні ділянки, особливо, якщо пропустити початкову стадію розпаду.

Видно, що озон розпадається швидше, якщо працює «кінетика першого порядку» (система (16)). Це пов'язано з тим, що  $C_{O_3}(t)$  або менше 1, або дуже швидко стає менше 1. А при  $C_{O_3}(t) < 1$ ,  $B \cdot C_{O_3} > B \cdot C_{O_3}^2$  при однакових  $B$ . Тобто, лінійний член в рівнянні (16) виявляється більше квадратичного члена в рівнянні (17). Якщо ж  $C_{O_3}(t)$  більше 1, то розпад озону відповідно до рівнянь (17) відбувається швидше, ніж розпад по рівняннях (16).

Для розпад озону в об'ємі з урахуванням розпаду на поверхні та додавання етилену у рівняннях (7) - (10) врахуємо розпад на поверхні. Для цього, перш за все, врахуємо розпад на стінці для атомарного кисню:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = FC_{O_3} - GC_{O_2}C_{O_3} - k_f^O C_{O_3}C_{O_3} - \beta_O C_{O_3}, \quad (18)$$

де  $\beta_O = \alpha v_O \gamma_O S/V$  - константа швидкості розпаду на поверхні для атомарного кисню,  $\alpha$  - геометричний фактор,  $v_O = v_{T_O} + \langle v_O \rangle$  - швидкість частинок атомарного кисню,  $v_{T_O}$  - теплова швидкість,  $\langle v_O \rangle$  - конвективна швидкість,  $\gamma_O$  - вірогідність розпаду на стінці,  $S$  - повна площа поверхні,  $V$  - об'єм. З (18), використовуючи метод стаціонарних концентрацій для  $O$ , отримуємо:

$$C_{O_3}(t) = \frac{FC_{O_3}}{GC_{O_2} + k_f^O C_{O_3} + \beta_O}. \quad (19)$$

Поступаючи аналогічно для  $O_3$ ,  $O_2$ ,  $Al$ , отримуємо:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = -\beta_{O_3} C_{O_3} - k_f^{*Al} C_{O_3} C_{Al} - \frac{2k_f^O C_{O_3} + \beta_O}{GC_{O_2} + k_f^O C_{O_3} + \beta_O} FC_{O_3}, \quad (20)$$

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = -\beta_{O_2} C_{O_2} + \frac{3k_f^O C_{O_3} + \beta_O}{GC_{O_2} + k_f^O C_{O_3} + \beta_O} FC_{O_3}, \quad (21)$$

$$\frac{dC_{Al}}{dt} = -\beta_{Al} C_{Al} - k_f^{*Al} C_{O_3} C_{Al}, \quad (22)$$

де  $\beta_{O_3} = \alpha v_{O_3} \gamma_{O_3} S/V$ ,  $\beta_{O_2} = \alpha v_{O_2} \gamma_{O_2} S/V$ ,  $\beta_{Al} = \alpha v_{Al} \gamma_{Al} S/V$  - константи швидкості розпаду на поверхні для озону, кисню і етилену. Рівняння (20) можна проаналізувати аналогічно тому, як це було зроблено для рівняння (18). Розпад озону в етилено-повітряної суміші описується трьома типами рівнянь:

$$\text{(I)} \quad \frac{dC_{O_3}}{dt} = -A \cdot C_{O_3} \cdot C_{Al} - B - C \cdot C_{O_3}, \quad \frac{dC_{Al}}{dt} = -A \cdot C_{O_3} \cdot C_{Al} - D \cdot C_{Al}, \quad (23)$$

$$\text{(II)} \quad \frac{dC_{O_3}}{dt} = -A \cdot C_{O_3} \cdot C_{Al} - B \cdot C_{O_3} - C \cdot C_{O_3}, \quad \frac{dC_{Al}}{dt} = -A \cdot C_{O_3} \cdot C_{Al} - D \cdot C_{Al}, \quad (24)$$

$$\text{(III)} \quad \frac{dC_{O_3}}{dt} = -A \cdot C_{O_3} \cdot C_{Al} - B \cdot C_{O_3}^2 - C \cdot C_{O_3}, \quad \frac{dC_{Al}}{dt} = -A \cdot C_{O_3} \cdot C_{Al} - D \cdot C_{Al}, \quad (25)$$

де коефіцієнт  $A$  відповідає за озоноліз етилену - схема (1), коефіцієнт  $B$  описує розпад озону за схемою (2), (4), в коефіцієнт  $B$  може входити швидкість розпаду молекулярного кисню на стінці, коефіцієнт  $C$  описує розпад озону на поверхні, коефіцієнт  $D$  описує розпад етилену на поверхні. Рівняння (23) - (25) потрібно

доповнити початковими умовами  $C_{O_3}(0)$  та  $C_{Al}(0)$ . Для кожної групи початкових умов існує комбінація коефіцієнтів  $\{A, B, C, D\}$ , коли розпад озону в напівлогарифмічному масштабі виглядає як пряма, що відповідає «кінетиці першого порядку».

Якщо руйнування етилену в ПХР відбувається через зіткнення з електронами, що внаслідок викликає: або прямий розвал молекули, або переведення її в збуджений стан з наступним взаємодією зі складовими озono-повітряно-етиленової суміші (а), чи повільного озonoлізу напрацьованим озonom (б), то швидкість розпаду етилену в розряді відбувається пропорційно його концентрації. Швидкість же його напрацьовання визначається продуктами розкладання етилену в ПХР, тобто, не залежить явно від його концентрації. Тому кінетика розкладання етилену в розряді буде описуватися, в найпростішому випадку рівнянням

$$\frac{dC(t)}{dt} = k_o - k_1 C(t), \quad (26)$$

Якщо  $C(t=0) = C_o$ , то рішення (26) має вигляд:

$$C(t) = \frac{k_o}{k_1} + \left( C_o - \frac{k_o}{k_1} \right) \cdot \exp(-k_1 t), \quad (27)$$

де  $k_o$  - константа швидкості напрацьовання етилену, а  $k_1$  - константа швидкості деструкції етилену у ПХР. При  $t \rightarrow \infty$ , отримуємо стаціонарну концентрацію  $C^{SS} = k_o/k_1$ . Рішення (2) зображено на Рис. 6.

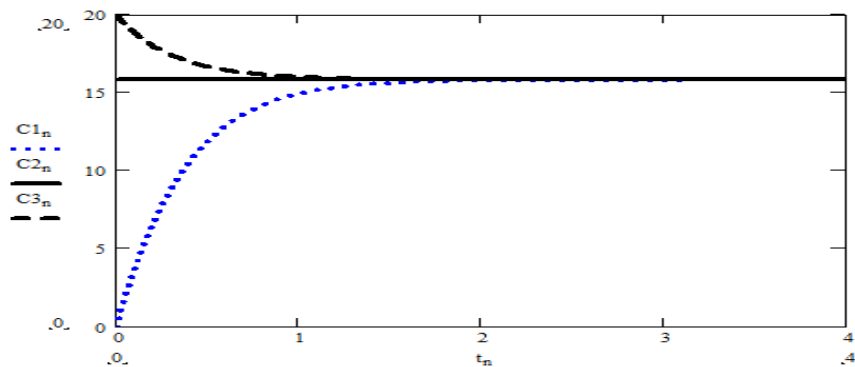


Рис. 6. Залежність  $C(t)$  від часу при різних початкових концентраціях -  $C_o < C^{SS}$ ,  $C_o = C^{SS}$  та  $C_o > C^{SS}$ .

Можна припустити, що рівняння для швидкості руйнування етилену містить не тільки член, пропорційний першому ступеню концентрації, а й член, пропорційний другому ступеню. У цьому випадку рівняння (27) ускладнюється.

Оскільки при інжекції в плазмохімічний реактор повітряно-етиленової суміші, на початковому етапі її проходження, в цій суміші практично немає продуктів розпаду етилену, то етилен не може синтезуватися, тобто,  $k_o = 0$ , що означає, що  $C^{SS} = 0$ . Таким чином при одноразовому проходженні шару повітряно-етиленової суміші через плазмохімічний реактор неможливо потрапити в область нижче  $C^{SS}$  (рис. 6), де б почався синтез, а не руйнування етилену. Область  $C_o < C^{SS}$  - робоча область реакторів. Для плазмохімічний реактор, в яких повинен руйнуватися етилен,

робочою областю повинна бути область  $C > C^{SS}$ . У міру проходження шару повітряно-етиленової суміші через плазмохімічний реактор, у ньому з'являються продукти розпаду етилену, що призводить до можливості його синтезу. Тобто,  $k_0$  стає більше нуля, що призводить до  $C^{SS} > 0$ . Таким чином, уздовж довжини плазмохімічний реактор  $C^{SS}$  зростає від нуля до деякої величини, яка визначається швидкістю руйнування етилену в розряді. Важливо, що на виході плазмохімічний реактор  $C^{SS} > 0$ , тобто, отримати нульову концентрацію етилену на виході плазмохімічний реактор неможливо.

У четвертому розділі описано експериментальні дослідження використання прототипів плазмохімічних систем для окиснення домішки етилену у повітрі і використання цього ефекту в технологіях зберігання плодово-овочевої продукції. Експериментальні дослідження проводились у стандартному герметичному холодильнику-рефрижераторі об'ємом  $65 \text{ м}^3$  при температурі  $5^\circ \text{C}$ .

Принципова схема експериментального стенду з дослідження динаміки розкладання етилену наведена на Рис. 7. Напуск етилену марки CP GRADE 2.5 у контейнер здійснювався з 40 літрового балону за допомогою редуктора. Контроль витрат  $\text{C}_2\text{H}_4$  здійснювався за допомогою електронного витратоміру AlicatScientific MC-200SCCM-D/5M  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

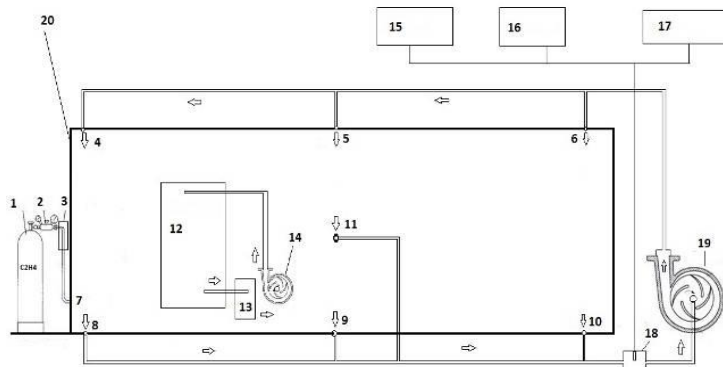


Рис. 7. Принципова схема експериментального стенду. 1 – балон з етиленом; 2 – редуктор; 3 – витратомір  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; 4,5,6,7,8, 9,10,11 – порти для циркуляції повітря та напуску етилену; 12 – плазмохімічна система; 13- фільтр для розкладання надлишкового озону; 14 – повітродувка; 15 – озоновий монітор; 16 – етиленовий монітор; 17 – вологомір; 18 – пробовідбірник; 19 – циркуляційний повітряний компресор; 20 – контейнер.

Концентрації етилену та озону, а також температура повітря і вміст вологи вимірювались сенсорами. Концентрація етилену вимірювалась вимірювачем ItaCA56 та контролювалося відбором проб з циркуляційної лінії, що аналізувались газовим хроматографом HP Series II з полум'яно-іонізаційним детектором. Концентрація етилену у пробах розраховувалась за площиною хроматографічного піку. Отримані данні для проб з різних ділянок усереднювались. В середині контейнера була встановлена плазмохімічна система на базі трьох імпульсних джерел живлення з максимальною робочою потужністю 320 Вт, що живили по два безбар'єрних плазмохімічних реактора кожне.

Повітря циркулювало паралельно крізь плазмохімічні реактори з загальною витратою 160-180 м<sup>3</sup>/год. Так як підвищення вмісту озону у повітрі вище 1 ppm є неприйнятним для технологій зберігання фруктів, то повітря після плазмохімічних реакторів подавалося на карулітовий фільтр. Таким чином концентрація озону не перевищувала 0.2-0.4 ppm в усьому діапазоні потужностей, що було вкладено у реактори.

На Рис. 8 наведено графік зміни концентрації етилену з часом, що виміряне за допомогою монітору концентрації етилену (жовтий) та газового хроматографу (синій/червоний).

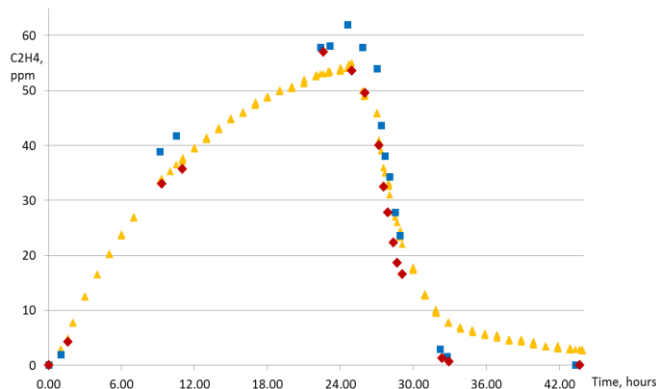


Рис. 8. Залежність концентрації етилену у контейнері, що виміряне монітором (жовтий) та за допомогою газового хроматографа (синій/червоний).

Видно, що характер залежності подібний, та при вмиканні плазмохімічної системи з потужністю джерел живлення на рівні 320 Вт відбувається зменшення концентрації етилену щонайменше у 6 разів за 6 годин з подальшим зменшенням до рівня менше 1 ppm.

Характер отриманих експериментальних кривих повністю співпадає з областю  $C_o < C^{SS}$  теоретичного розрахунку.

Таким чином продемонстровано, що при використанні газового безбар'єрного розряду можливо значне зниження рівноважної концентрації етилену у повітрі замкненого герметичного об'єму (більш ніж у 10 разів).

Проведено експериментальні дослідження по контролю вмісту етилену (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) при зберіганні бананів, яблук, ягід у контейнері на експериментальному стенді з використанням плазмохімічної системи обробки повітря. При зберіганні бананів рівень етилену при використанні плазмохімічної системи на 2 порядки нижчий за той, що вимірювався у контрольній партії і практично не змінювався весь період експерименту. При зберіганні яблук використання плазмохімічної системи знижує рівень етилену у 5 разів і дозволяє зберегти їх товарний вигляд достатньо довгий період.

## ВИСНОВКИ

В роботі вирішено актуальне наукове завдання з дослідження плазмових та плазмохімічних процесів у безбар'єрному газовому розряді атмосферного тиску з домішкою вуглеводнів.

Встановлено, що проміжними продуктами окиснення етанолу та метанолу є спочатку альдегіди, а потім відповідні кислоти, а кінцевими оксид вуглецю та вода. Продемонстровано, що при підвищенні рівня потужності, що вкладено у розряд зростає концентрація кінцевих продуктів та зменшується концентрація проміжних.

Виявлено, що домішки циклогексану, етанолу, бензолу, бензальдегіду та інших вуглеводів, що не містять галогенів призводять до зростання амплітуди імпульсів струму, а домішки вуглеводнів, що містять галогени, пригнічують амплітуду імпульсів струму, що зумовлено високим електронегативним потенціалом хлору, який входять до складу діхлоретану, що може бути використано для детектування складу домішок у повітрі. Це викликано зміною, яку вносять атоми галогенів у баланс прилипання та іонізації, так як швидкість процесів прилипання електронів при додаванні навіть незначних домішок галогенів (0,001%) значно зростає, що продемонстровано на чисельних розрахунках.

Показано на теоретичній моделі, що існує область параметрів (початкові концентрації озону і етилену, коефіцієнти в кінетичних рівняннях), коли концентрація озону в залежності від часу веде себе як  $\exp(-kt)$ , тобто має місце «кінетика першого порядку або (псевдо) першого порядку».

Теоретично та експериментально підтверджено високу ефективність використання безбар'єрного газового розряду для окиснення домішки вуглеводнів у повітрі.

Продемонстровано, що при використанні систем побудованих на базі безбар'єрних ПХР можливо значне (більш ніж 10 разів) зниження рівноважної концентрації етилену у повітрі.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Публікація в науковому фаховому виданні України:

1. Кудин Д. В., Голота В. И., Родионов С. В. Окисление примесей углеводородов в безбарьерном разряде при атмосферном давлении. *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*. 2011. Vol. 29. P. 239-243. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).

### Публікації у спеціалізованому виданні України, що індексуються в міжнародних наукометричних базах:

2. Голота В. И., Завада Л. М., Котюков О. В., Кудин Д. В., Родионов С. В., Письменецкий А. С., Доценко Ю. В. Конверсия паров метанола и этанола в разряде с сильно неоднородным распределением электрического поля при атмосферном давлении. *Вопросы Атомной Науки и Техники серия «Плазменная электроника и новые методы ускорения»*. 2010. Vol. 7, № 4. С. 199-203. (Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – участь у здійсненні експериментальних досліджень, обробці та аналізі результатів, в оформленні роботи та поданні до редакції).

3. Golota V. I., Zavada L. M., Kotukov O. V., Kudin D. V., Rodionov S. V., Pismenetskii A. S., Dotsenko Y. V. Decomposition of dichloroethane vapor in barrierless discharge. *Problems of atomic science and technology*. 2010. Series: Plasma Physics (16), № 6. P. 182-184. (Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, формування вступу, участь у аналізі результатів, формуванні висновків та поданні статті до редакції).
- 4a. Manuilenko O. V., Kudin D. V., Dulphan A. Yu., Golota V. I. Ozone decay in chemical reactor with the developed inner surface: air-ethylene mixture. *Problems of atomic science and technology*. 2018. Vol. 116, №4. P. 139-143. (Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).
- 4b. Golota V. I., Kudin D. V., Manuilenko O. V., Taran G. V., Zavada L. M. Decomposition of ethylene in low temperature plasma of barrierless discharge. *Problems of atomic science and technology*. 2018. Vol. 116, №4. P. 160-163. (Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).
5. Kudin D. V., Zavada L. M., Opalev P. O., Kotukov O.V., Khmelevska V.F. String type of barrierless plasma chemical reactor for generation ozone from air *Problems of atomic science and technology*. 2021. Series: Plasma Physics (27), №1. P. 88-91. (Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).
6. Zavada L. M., Kudin D. V. Plasma chemical method of decreasing the ethylene impurities in the air. *East European Journal of Physics*. 2021. №1. P. 99-103. (Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).
7. Yegorov M. O., Taran G. V., Kudin D. V., Zamuriev O. O., Opalev P. O. Influence of plasma chemical reactions products in barrierless gas discharge in the air on vegetables and fruits storage. *Problems of atomic science and technology*. 2021. Vol. 134, №4. P. 200-203. (Scopus, Web of Science). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка та аналіз результатів, участь в оформленні роботи та поданні до редакції).

#### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

8. Golota V. I., Zavada L. M., Kotukov O. V., Kudin D. V., Rodionov S. V., Pismenetskii A. S., Dotsenko Y. V. Decomposition of dichloroethane vapor in barrierless discharge // International Conference-School on Plasma Physics and Controlled Fusion, Alushta, September 13-18, 2010. p. 160.
9. Кудин Д. В., Голота В. И., Родионов С. В. Окисление примесей углеводородов в безбарьерном разряде при атмосферном давлении // International Conference of young scientists and post-graduates, Uzhhorod, May 24-27, 2011. – p. 97.

10. Golota V. I., Taran G. V., Zavada L. M. Розробка комплексної двоступеневої системи очищення рідких стоків АЕС з використанням плазмохімічної обробки та ємнісної деіонізації води // Всеукраїнська науково-практична інтернет-конференція здобувачів вищої освіти і молодих учених «Метрологічні аспекти прийняття рішень в умовах роботи на техногенно небезпечних об'єктах» 4-5 листопада 2019 р., м. Харків, Україна. - с.193-201.

## АНОТАЦІЯ

Кудін Д. В. Низькотемпературні нерівноважні плазмохімічні процеси у безбар'єрному газовому розряді атмосферного тиску у повітрі з домішкою вуглеводнів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.08 – фізика плазми. – Інститут плазмової електроніки та нових методів прискорювання Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» Національної академії наук України. – Харків, 2021.

Дисертація присвячена дослідженню низькотемпературних нерівноважних процесів у безбар'єрному газовому розряді у повітрі атмосферного тиску з домішкою вуглеводнів; визначенню складу продуктів плазмохімічних реакцій та впливу домішки на електродинамічні параметри розряду; визначенню ефективності плазмохімічного розкладання вуглеводнів від потужності, що вкладено у розряд.

Побудовано теоретичну модель кінетики реакцій окиснення етилену та розпаду озону в різних умовах. Показано, що на виході з плазмохімічного реактору отримати нульову концентрацію етилену на виході плазмохімічний реактор неможливо.

Продемонстровано, що при використанні систем побудованих на базі безбар'єрних плазмохімічних реакторів можливо значне (більш ніж 10 разів) зниження рівноважної концентрації етилену у повітрі.

**Ключові слова:** плазмохімічні реакції, безбар'єрний плазмохімічний реактор, газовий розряд атмосферного тиску, етилен, озон, етанол, метанол, діхлоретан, електродинамічні параметри газового розряду, імпульс струму.

## ABSTRACT

Kudin D.V. Low-temperature nonequilibrium plasma-chemical processes in a barrierless gas discharge of atmospheric pressure in air with hydrocarbon admixture.

The thesis for the candidate of physical and mathematical sciences on speciality 01.04.08 – Plasma physics. (Physical and mathematical sciences). Institute of Plasma Electronics and New Methods of Acceleration of the National Science Center "Kharkiv Institute of Physics and Technology" of the National Academy of Sciences of Ukraine.

The thesis is devoted to the investigation of low-temperature nonequilibrium processes in the barrierless gas discharge in air of atmospheric pressure with hydrocarbon admixture; composition analysis for the products of plasma-chemical reactions; studying the effect of impurities on the electrodynamic's parameters of the discharge; studying the

efficiency of plasma-chemical decomposition for hydrocarbons depending on the power put into the discharge.

The products of plasma-chemical reactions for the impurities of methanol and ethanol in air in a barrierless gas discharge were experimentally investigated. Due to the combination of chromatographic and mass spectrometric methods, it was shown that the intermediate products of plasma chemical oxidation of ethanol and methanol. The efficiency of decomposition for dichloroethane, cyclohexane and ethylene impurities was studied. It was shown that the degree of decomposition was decreased together with the power put into the discharge.

The influence of hydrocarbon impurities on the electrodynamic parameters of the discharge was studied. It was found that the impurities of cyclohexane, ethanol, benzene, benzaldehyde and other carbohydrates that do not contain halogens result in the increase of the amplitude for current pulses, and the impurities of hydrocarbons containing halogens suppress the amplitude of current pulses due to high electronegative potential of chlorine.

A theoretical model for the kinetics of ethylene oxidation and ozone decomposition reactions under different conditions is proposed. The limiting cases of ozone and ethylene decomposition in the air-ozone-ethylene mixture are numerically analyzed. For all initial conditions, there is a combination of coefficients when ozone decay on a semi-logarithmic scale looks like a line corresponding to the "first-order kinetics".

Since the air-ethylene mixture, when injected into the plasma chemical reactor at the initial stage of its passage, has almost no ethylene decomposition products, ethylene can't be synthesized, i.e.  $k_o = 0$ , which means that  $C^{SS} = 0$ . Thus, at a single passage of the air-ethylene mixture layer through the plasma chemical reactor, it is impossible to reach the area below  $C^{SS}$  where the synthesis would begin rather than the destruction of ethylene. The area  $C_o < C^{SS}$  is the reactor working area. For the plasma chemical reactor in which ethylene should be destroyed, the working area should be  $C > C^{SS}$ . As the layer of air-ethylene mixture passes through the plasma chemical reactor, the ethylene decomposition products appear. This results in the possibility of its synthesis.  $k_o$  becomes greater than zero, which leads to  $C^{SS} > 0$ . Thus, along the length of the plasma chemical reactor  $C^{SS}$  is increased from zero to some value, which is determined by the rate of ethylene destruction in the discharge. It is important that  $C^{SS} > 0$  at the outlet of the plasma chemical reactor, i.e. it is impossible to obtain a zero ethylene concentration at the outlet of the plasma chemical reactor.

The efficiency of ethylene control in a shipping container using the plasma-chemical system based on the barrierless gas discharge was studied. It was shown that the use of the systems based on the barrierless plasma chemical reactors can significantly (by more than 10 times) reduce the equilibrium concentration of ethylene in the air.

**Keywords:** plasma-chemical reactions, barrierless plasma-chemical reactor, atmospheric pressure gas discharge, ethylene, ozone, ethanol, methanol, dichloroethane, electrodynamic parameters of gas discharge, current pulse.