

脉冲电晕放电治理含磷模拟染毒空气的实验研究

李战国 胡真 赵新胜 闫学锋 李颖 陈志升 刘志农

(防化研究院 北京 北京市 1043 信箱 102205)

zhanguo_li@126.com

摘要: 本文运用脉冲电晕放电对甲基磷酸二甲酯模拟沙林染毒空气进行降解处理,探讨了脉冲电压、脉冲频率、气体初始浓度、气体流量以及反应时间等对治理效果的影响。结果发现,脉冲电晕放电对 DMMP 的降解率随脉冲电压、脉冲频率和反应时间的增加而提高,随气体流量和初始浓度的增大而降低。通过化学法与仪器分析法等手段对反应产物进行分析,发现产物中含有 CO₂、H₂O、丙酸、甲基磷酸甲酯和磷酸(或 P₂O₅)等。

关键词: 脉冲电晕放电、等离子体、降解、甲基磷酸二甲酯

1 引言

自第一次世界大战化学武器诞生以来,各国军事化学家就一直在致力于化学武器和化学防护的研究之中。尤其近年来,世界各地恐怖活动频繁,恐怖分子甚至使用生化武器制造恐怖事件。1995年东京地铁毒气事件中,恐怖分子使用了军用速杀性毒剂——沙林,成为这类事件的典型代表。沙林属于毒性很强的神经性毒剂,是目前各国装备的主要毒剂之一,也是遗弃化武的重要组成部分,因此深入研究沙林的消除降解技术具有重要的军事价值。

低温等离子体技术是一种新型的污染治理技术,国内外都对其作了广泛深入的研究。美国 InnovaTek 公司采用电晕放电等离子体炬对铝表面的甲基磷酸二甲酯(Dimethyl methyl phosphomate, DMMP)进行处理,GC/MS 分析结果表明处理 10min 洗消率呈对数增加^[1]。本课题组也及时追踪该技术,并建立了低温等离子体实验室,已经先后开展了对苯、芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚(2-Chloroethyl ethyl sulfide, CEES)的降解研究^[2-3],取得了较好的效果。为提高该技术的实用性,本课题组进一步开展了含磷毒剂的降解研究。DMMP 是合成沙林的中间体,也是沙林的常用模拟剂,分子结构如图 1 所示,因此本文采用 DMMP 模拟沙林毒剂进行实验研究。

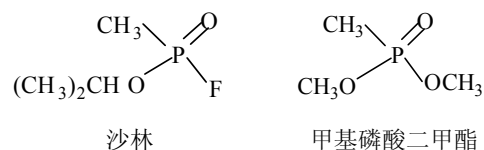


图 1 沙林和甲基磷酸二甲酯结构式

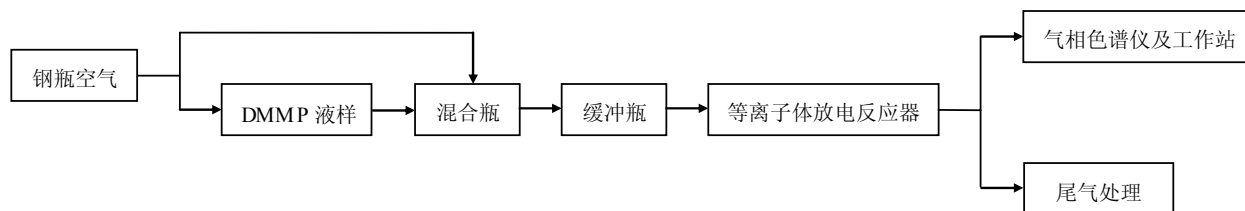


图 2 脉冲电晕放电实验装置及流程示意图

2 实验装置及方法

2.1 实验流程

实验流程如图 2 所示。钢瓶气体通过阀门和流量计后,通入 DMMP 液样中鼓泡带出有机试样蒸汽,与另一路钢瓶气在混合瓶内混合形成模拟染毒气体,经缓冲瓶后进入脉冲电晕放电反应器反应,

气体流量通过阀门和流量计来调节，放电前后气体浓度由气相色谱仪测定并计算消毒率，最终产物通过化学法和仪器分析法（GC/MS 和离子色谱仪）分析。

2.2 实验装置

(1)脉冲电晕放电反应器：如图 3 所示的线——筒式反应器，其脉冲高压电源的特性参数为：正极性输出，脉冲电压 $V_p=0\sim60\text{kV}$ ，脉冲频率 $f=0\sim200\text{Hz}$ ；反应器壳体材质为不锈钢，尺寸 $\Phi46\text{mm}(\text{ID})\times1\text{m}(\text{L})$ ，电晕极为 $4\text{mm}\times4\text{mm}$ 星形线，有效放电长度 865mm ，有效容积约 1425ml 。

(2)气相色谱仪：本实验采用北分瑞利集团公司色谱仪器中心的 SP3420 型气相色谱仪，色谱柱为 $\phi2\text{mm}(\text{ID})\times2\text{m}(\text{L})$ 的不锈钢柱，Chromosorb-W 白色担体(80~100 目)，15%NGS 固定液，火焰光度检测器(FPD)；分析结果由色谱数据工作站 BF9202 记录处理。

2.3 分析方法

定量分析采用气相色谱外标法，配制待测试样 DMMP 的标准溶液，绘制标准曲线来定量测定。色谱条件为：柱温 180°C 、进样口温度 220°C 、检测器温度 230°C ，载气(N_2)流量 $50\text{ml}/\text{min}$ 、燃气(H_2)流量 $140\text{ml}/\text{min}$ 、助燃气(空气)：流量 1 为 $80\text{ml}/\text{min}$ 、流量 2 为 $170\text{ml}/\text{min}$ 。

对最终产物的定性分析采用化学法与仪器分析法结合进行。其中仪器分析法采用了 Trace GC2000 & TSQ7000 (美国 Finigan 公司) GC-MS 联用仪和 DIONEX ICS-1500 离子色谱仪

2.4 工作曲线的绘制

配制浓度分别为 $0.2010\text{ng}/\mu\text{L}$ 、 $0.4020\text{ng}/\mu\text{L}$ 、 $1.005\text{ng}/\mu\text{L}$ 、 $2.010\text{ng}/\mu\text{L}$ 、 $5.026\text{ng}/\mu\text{L}$ 和 $10.05\text{ng}/\mu\text{L}$ 的 DMMP/正己烷溶液，每种浓度的溶液进样 $1\mu\text{L}$ ，进样 5 次，峰面积接近的 3 个值取平均值，用浓度和平均峰面积作图，即得工作曲线，如图 4 所示。

$$\text{回归方程 } y = 9450.3x + 121.27$$

$$R^2 = 0.9998$$

在 $0.2\text{ng}/\mu\text{L}$ 到 $10\text{ng}/\mu\text{L}$ 的浓度范围内，浓度与峰面积线性关系良好。

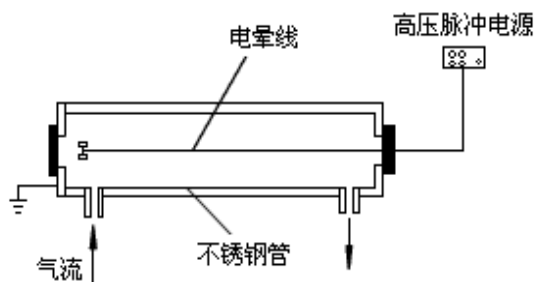


图 3 脉冲电晕放电反应器（线筒式）示意图

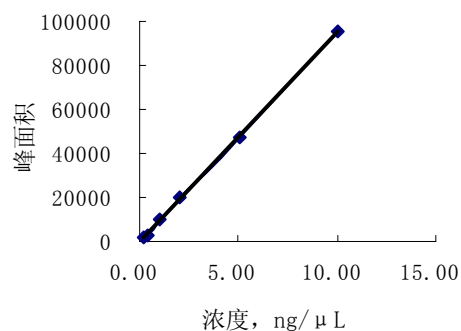


图 4 DMMP 工作曲线

3 结果与讨论

3.1 脉冲电压对消毒率的影响

在气体初始浓度（反应前反应器出口浓度，下同）为 $6995\text{mg}/\text{m}^3$ 流量 $400\text{ml}/\text{min}$ ，脉冲频率 50Hz ，改变脉冲电压，放电 10min 后采样分析，结果如图 5 所示。

脉冲电压较低时，消毒率随电压的升高迅速提高。原因是电压越高，意味着向反应器输入的能量越多，因而气体分

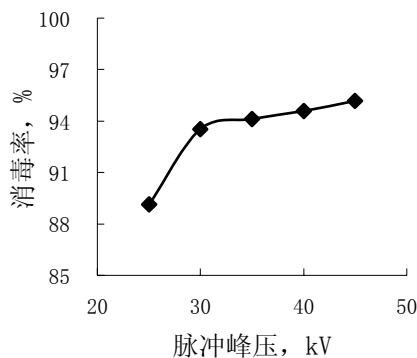


图 5 脉冲电压对消毒率的影响

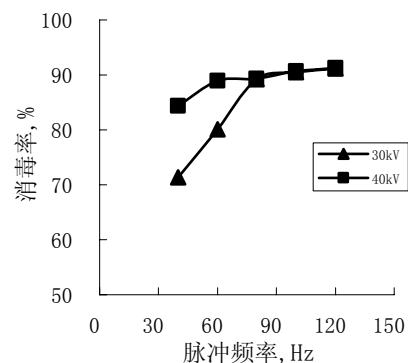


图 6 脉冲频率对消毒率的影响

子参加反应的机会就越多, 消毒率提高。而电压达到一定值后($V_p > 30\text{kV}$), 消毒率虽然还有随电压升高而增加的趋势但变化明显趋缓。其中 $V_p=30\text{kV}$ 时, 消毒率为 93.5%, $V_p=45\text{kV}$ 时消毒率最高, 为 95.4%。这可能是虽然向反应器输入的能量增加, 但是由于气体初始浓度和流量不变, 需要参加反应的气体分子总量不变, 因此反应基本达动态平衡, 消毒率趋于不变。

3.2 脉冲频率对消毒率的影响

在气体初始浓度为 1781 mg/m^3 、流量 400 ml/min , 分别在脉冲电压为 30kV 和 40kV 条件下改变脉冲频率放电 10 min 后采样分析, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 脉冲电压较高(40kV)时, 在脉冲频率较低的情况下就能取得较高的消毒率; 而电压较低(30kV)时, 消毒率随脉冲频率增加而提高至脉冲频率达一定值后($>80\text{ Hz}$), 消毒率变化趋缓。且在脉冲频率较高时, 在电压为 30kV 和 40kV 两种条件下消毒率变化趋势相当接近。脉冲频率的升高单位时间内向反应器输入的能量增加, 因此可以得到与脉冲电压相似的结论。

3.3 气体初始浓度的影响

气体流量保持 800 ml/min 不变, 在脉冲电压 40kV 、脉冲频率 80 Hz 、放电时间 10 min , 考察气体初始浓度对消毒率的影响, 如图 7 所示。

随着气体初始浓度的增大, 消毒率几乎呈直线下降, 主要是因为初始浓度的增大, 单位时间内需要参加反应的有害气体分子数增加, 在其他条件不变的情况下是消毒率减小。

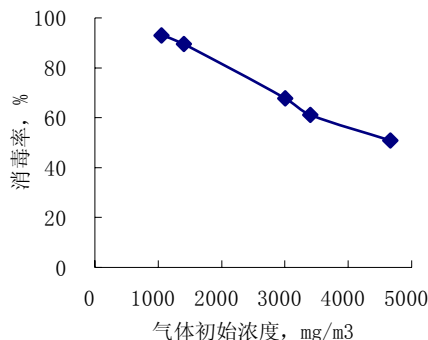


图 7 气体初始浓度对消毒率的影响

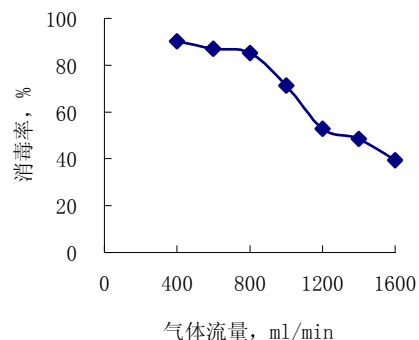


图 8 气体流量对消毒率的影响

3.4 气体流量的影响

气体流量的大小影响反应器的工作效率, 也是影响消毒率的一个重要因素。本文采用鼓泡法配置 DMMP 模拟染毒空气, 因此在调节气体流量时不可避免的会引起配气浓度的改变, 很难将气体浓度固定于某一值, 但经多次调试, 基本能将其固定在一个较小的变化范围内 (见表 1), 从而粗略考察气体流量的影响。

如图 8 所示, 气体初始浓度保持在 $1408\sim 1676\text{ mg/m}^3$ 范围内, 脉冲电压 40kV 、脉冲频率 80 Hz 、放电时间 10 min , 随气体流量的增大, 消毒率迅速降低, 其中流量达到 1600 ml/min 时, 消毒率仅为 39.3%。

3.5 反应时间的影响

为考察反应时间对消毒率的影响, 我们固定其他条件: 气体初始浓度 1468 mg/m^3 、流量 400 ml/min 、脉冲电压 30kV 、脉冲频率 80 Hz , 开启等离子体放电装置并计时, 分别在 $3、5、7、10、12、15\text{ min}$ 取样分析, 如图 9 所示。

在放电时间较短的情况下, 显然反应不完全, 消毒率较低; 随放电时间的延长, 消毒率提高, 但 10 min 后反应接近动态平衡而趋于不变。

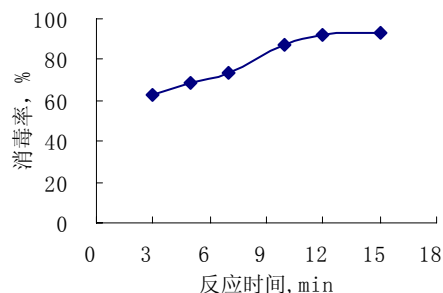


图 9 反应时间对消毒率的影响

4 产物分析

采用化学法与仪器分析法相结合等手段对最终反应产物进行分析, 结果如下:

(1)放电反应时，将反应器出口气体直接通入饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中，溶液立即出现浑浊，并逐渐生成白色沉淀。弃去上层溶液，向沉淀滴加稀盐酸，沉淀完全溶解，表明反应产物中含有 CO_2 。

(2)在反应器进出口管路中分别加一定量的变色硅胶，开启反应器约 4min 即发现出口处硅胶明显变色，而入口处硅胶几乎没有变化，证明反应产生了较多的水。

(3)用 QC-3 型大气采样器和装填 XAD-2 吸附剂的吸附管对反应尾气进行吸附采样，同时作空白采样（关闭反应器）。采样条件为：气体流量 800mL/min、采样时间 20min。用 2mL CH_2Cl_2 淋洗吸附管进行解吸处理，GC/MS 分析并与空白样对比发现，产物中含有丙酸，如图 10 所示。采用同样方法采样用正己烷淋洗分析得到同样结果。

(4)反应后电极上附着一层油状物，用蘸乙腈的棉球擦拭后溶于乙腈，加入四甲基硅烷衍生化，并进行 GC/MS 分析，发现产物中含有甲基磷酸甲酯，如图 11 所示。用去离子水清洗电极后，经苯萃取出有机物后进离子色谱分析，结果发现溶液中含有磷酸根，说明电极上有磷酸（或 P_2O_5 ）产物存在，而用 NaOH 吸收尾气后经苯萃取进行离子色谱分析未发现磷酸根。

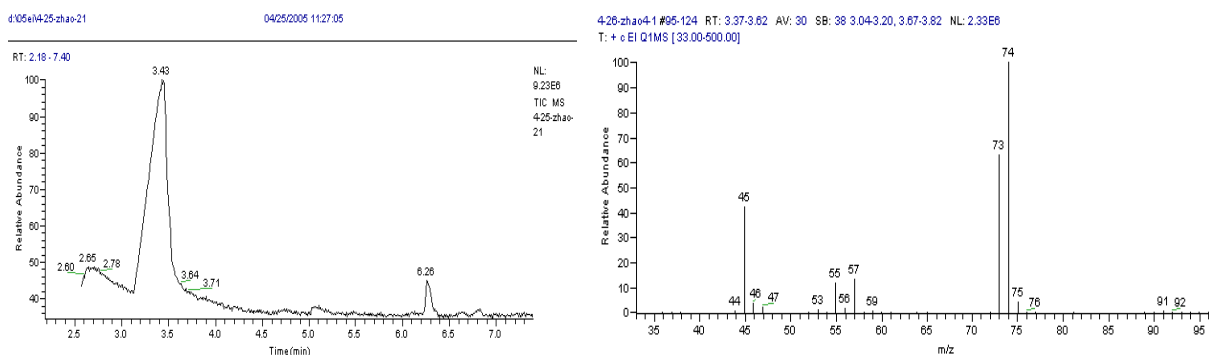


图 10 反应尾气的 GC-MS 分析

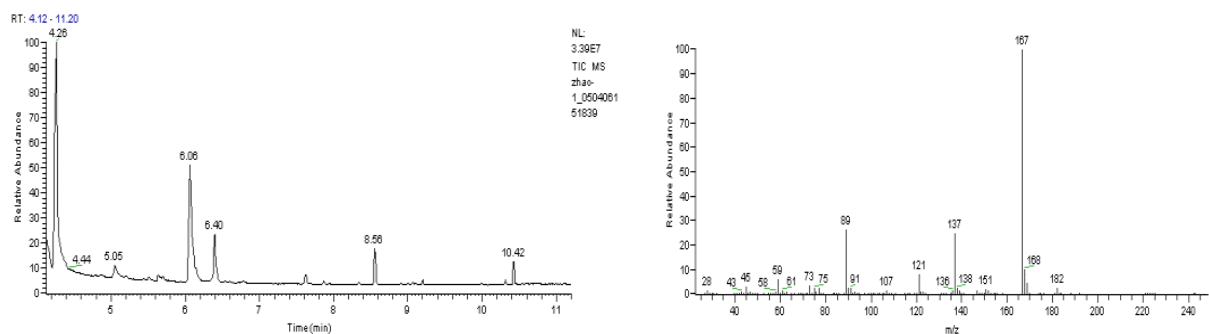


图 11 电极附着物的 GC/MS 分析

5 结论

通过上述反应条件与影响因素的探索研究发现，脉冲电晕放电对 DMMP 有较好的降解效果，具体结论如下：

(1)脉冲电压和脉冲频率对消毒率的影响有相似规律，随电压和频率的增加消毒率均提高，但二者达到一定值后消毒率虽然还有增加的趋势但变化明显趋缓。

(2)随气体初始浓度和流量的增加，消毒率均下降。

(3)随放电时间的延长，消毒率提高，但 10min 后反应接近动态平衡而趋于不变。

(4)通过化学法与仪器分析法等手段对反应产物进行分析，发现产物中含有 CO_2 、 H_2O 、丙酸、甲基磷酸甲酯和磷酸（或 P_2O_5 ）等。

参考文献

- [1]Moeller Trevor M., Alexander Michael L., Engelhard Mark H. et al. Surface decontamination of simulated chemical warfare agents using a nonequilibrium plasma with off-gas monitoring [J]. IEEE Transactions on Plasma Science,2002,30(4): 1454-1459
- [2]Yan X F, Hu Z. Experiment and Analysis on the Treatment of Gaseous Benzene Using Pulsed Corona Discharge Plasma. Plasma Science & Technology[J], 2004 , 6: 2241~2246.
- [3]闫学锋, 胡真, 吴世新等. 等离子体法洗消 CEES 模拟染毒空气的实验与分析[C]. 中国化学会第八届全国特种应用化学学术会论文集, 2003: 533~536