

03;10

## Использование импульсного пучка электронов для очистки воздуха от паров метилметакрилата

© А.Н. Драчев, Ю.Н. Новоселов, И.Е. Филатов

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: nov@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 25 ноября 2002 г.

Представлены результаты исследования деструкции паров метилметакрилата (ММА) в смесях азота с кислородом под действием импульсного пучка электронов. Выявлено два конкурирующих механизма удаления ММА: первый протекает без участия кислорода, второй — с участием активных форм кислорода.

Производство пластических масс и процессы их переработки сопровождаются воздушными выбросами, содержащими токсичные органические соединения в количествах, значительно превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК). Мономеры, используемые при синтезе пластмасс или образующиеся при термической деструкции последних, содержат кратные связи (т.е. относятся к классу непредельных) и функциональные группы. Соединения такого строения обладают, с одной стороны, высокой токсичностью, с другой стороны — повышенной реакционной способностью. Последнее обстоятельство позволяет эффективно использовать плазмохимические методы для их удаления из отходящих газов различных производств. Так, акролеин [1], стирол [2,3], галогенпроизводные этилена [4] и некоторые другие соединения удаляются при воздействии электронного пучка со сравнительно малыми затратами энергии.

Распространенным мономером, загрязняющим промышленные выбросы, является метиловый эфир акриловой кислоты (метилметакрилат, ММА), многотоннажный продукт, использующийся для синтеза органических стекол, выделяющийся также в процессе изготовления композиций на его основе. Загрязнение воздуха парами ММА в значительных концентрациях происходит также при механической обработке

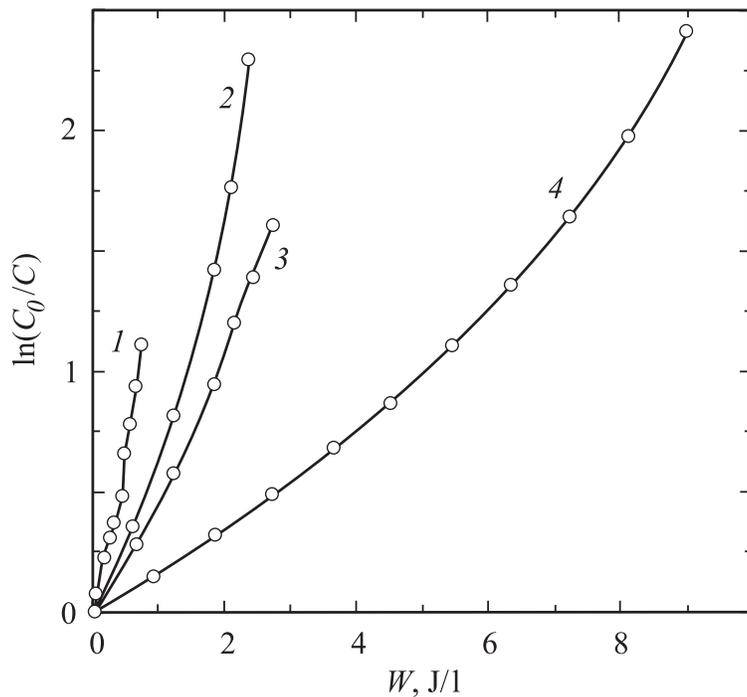
изделий из органических стекол. Количество ММА в воздухе может значительно превышать ПДК. В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментов по удалению ММА из модельной газовой смеси под действием импульсного электронного пучка.

Эксперименты выполнялись на установке, аналогичной описанной в [1]. В качестве источника быстрых электронов использовался наносекундный ускоритель РАДАН, генерирующий пучок электронов с энергией 180 keV, плотностью тока  $\sim 800 \text{ A/cm}^2$ , длительностью импульса на полувысоте 3 ns, сечением выводного окна  $1 \text{ cm}^2$ , частотой следования импульсов до  $10 \text{ s}^{-1}$ . Реакционная камера объемом  $3000 \text{ cm}^3$  заполнялась модельными газовыми смесями до давления 1 atm. Длина пробега электронов ограничивалась мишенью, расположенной на расстоянии 1.0 cm от выводного окна. В зависимости от состава исследуемой газовой смеси в нее за один импульс вводилась энергия от 0.6 до 4.2 mJ, что измерялось по стандартной дозиметрической методике. Внутри реакционной камеры был встроен вентилятор для эффективного перемешивания газовой смеси. Анализ содержания ММА выполнялся на хроматографе „Цвет-500“, оснащенный пламенно-ионизационным детектором. Предел обнаружения — 0.1 ppm (частей на миллион). Погрешность определения концентрации не превышала 10% при концентрации анализируемого вещества 10 ppm и 5% при 1000 ppm соответственно. Для отбора газовой смеси использовался миниатюрный насос, прокачивающий смесь по контуру: реакционная камера — петля-дозатор хроматографа.

Исследовалась зависимость концентрации примеси ММА в газовой смеси от числа импульсов облучения, т.е. величины введенной в газ энергии. Характерные зависимости логарифма отношения начальной концентрации ММА  $C_0$  к текущей  $C$  —  $\ln(C_0/C)$  от введенной в газ удельной энергии  $W$  для различных газов и их смесей приведены на рис. 1. Видно, что при концентрации ММА менее 200 ppm (кривые 1–3, рис. 1) вид зависимостей близок к прямым линиям, что свидетельствует об экспоненциальном характере изменения концентрации примеси от энергии  $W$  (J/l). Это позволяет, аналогично [3], ввести понятие характеристической энергии

$$\ln(C_0/C) = W/\beta. \quad (1)$$

При этом физический смысл коэффициента  $\beta$ , угла наклона прямых 1–3 на рис. 1, состоит в том, что его численное значение показывает, сколь-



**Рис. 1.** Зависимость  $\ln(C_0/C)$  от величины введенной в газ удельной энергии  $W$ ,  $J/l$ , где  $C_0$  и  $C$  — начальная и текущая концентрации MMA соответственно: 1 — газ — гелий He,  $C_0 = 200$  ppm; 2 — смесь  $N_2:O_2 = 80 : 20$ ,  $C_0 = 200$  ppm; 3 — газ — азот  $N_2$ ,  $C_0 = 200$  ppm; 4 — смесь  $N_2:O_2 = 80:20$ ,  $C_0 = 900$  ppm.

ко необходимо ввести в газ энергии, чтобы концентрация исследуемой примеси снизилась в  $e = 2.718 \dots$  раз.

Формальный подход, предложенный в [3] для описания закономерностей конверсии примесей стирола в ионизованном воздухе, применим и в рассматриваемом случае. Под действием импульсного пучка электронов, инжектированного в газовую смесь, в результате протекания  $i$ -го процесса генерируется определенное количество абстрактного реагента  $R_i$ , где  $i = 1, 2, \dots, N$ . Уравнение, описывающее изменение

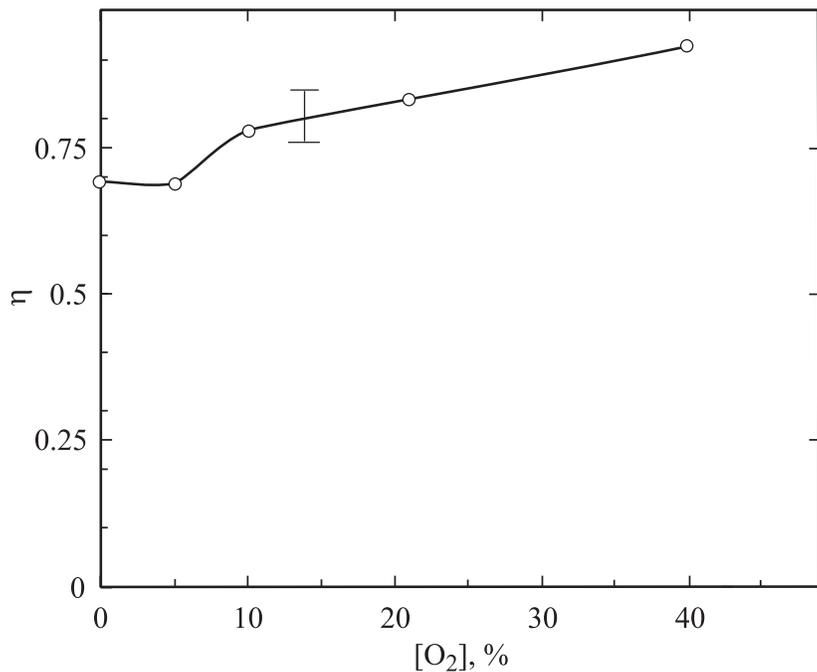
концентраций различных компонент ионизованной газовой смеси, в том числе концентрации MMA, можно представить в общем виде как

$$\frac{dC}{dW} = - \sum_{i=1}^N k_i [R_i]^a C^b. \quad (2)$$

Здесь  $C$  — текущая концентрация MMA,  $dW$  — удельная энергия, введенная в газ электронным пучком,  $k_i$  — коэффициент, показывающий количество энергии, вложенной в  $i$ -й процесс,  $a$  и  $b$  — порядок выделенного процесса по реагенту  $R_i$  и MMA соответственно. Так, при  $C \ll [R_i]$  параметр  $b$  стремится к 1, а произведение  $k_i [R_i]$  — к константе, равной в данном случае  $1/\beta$ . При  $b \approx 1$  наблюдается первый порядок процесса удаления MMA, это означает, что концентрация удаляемых молекул примеси прямо пропорциональна концентрации реагента  $R_i$ .

Повышение начальной концентрации MMA от 900 ppm приводит к отклонению зависимости  $\ln(C_0/C)$  от  $W$  от прямой (рис. 1, кривая 4). При этом концентрация реагента  $R_i$  может зависеть от  $C$ , т.е. значительная часть  $R_i$  может участвовать в процессах связывания MMA. Здесь необходимо решение системы уравнений вида (2) с учетом множественности активных реагентов ( $i > 1$ ), а также влияние продуктов конверсии MMA на процесс. В суммарной реакции связывания MMA начинают преобладать процессы с формально вторым порядком, би- и тримолекулярные, т.е.  $b \geq 2$ , что приводит к изменению вида зависимости  $\ln(C_0/C)$  от  $W$ .

Влияние концентрации кислорода на степень конверсии MMA  $\eta = (C_0 - C)/C_0$  показано на рис. 2. Из рисунка видно, что существуют две характерные области концентраций  $O_2$ . При малых значениях  $[O_2]$  степень конверсии MMA не превышает 70–75%. При концентрации кислорода больше 5% наблюдается повышение эффективности удаления MMA, т.е. достоверно определяется влияние кислорода на степень очистки воздуха от паров MMA. Вероятной причиной такого поведения зависимости  $\eta$  от  $[O_2]$  является смена механизмов конверсии MMA. В бескислородной смеси MMA с гелием или азотом (кривые 1 и 2 на рис. 1) удаление примеси может происходить либо под действием непосредственно электронов пучка, либо активных частиц гелия или азота  $R_i$ , концентрация которых пропорциональна введенной в газ энергии. В азотно-кислородных смесях основными реагентами  $R_i$ , вероятнее



**Рис. 2.** Зависимость степени конверсии ММА  $\eta$  от содержания кислорода  $[O_2]$ , %, в смеси  $N_2/O_2$ ;  $C_0 = 200$  ppm. Величина введенной в газ энергии  $W = 2$  J/l.

всего, являются активные частицы, генерируемые под действием пучка электронов из молекул кислорода, поскольку в опытах наблюдается увеличение  $\eta$  с ростом концентрации  $O_2$  (рис. 2).

Затраты энергии на удаление одной молекулы примеси вычисляются как  $\varepsilon = W/q(C_0 - C)$  (eV/molecule). Здесь  $q$  — заряд электрона, Coul. При одинаковой величине введенной в газ энергии, например  $W = 2$  J/l, в области повышенной концентрации ( $C_0 = 900$  ppm)  $\varepsilon$  составляет около 1.8 eV/molecule, при уменьшении начальной концентрации затраты энергии возрастают: при  $C_0 = 200$  ppm и том же значении  $W$  —  $\varepsilon \sim 5$  eV/molecule. Увеличение  $\varepsilon$  с уменьшением концентрации удаляемого вещества следует из закона действующих масс (2).

Однако кривой 2 на рис. 1, полученной при начальной концентрации  $C_0 = 200 \text{ ppm}$  и  $W = 2 \text{ J/l}$ , соответствует значение  $\varepsilon \sim 3 \text{ eV/molecule}$ . Следовательно, на энергетическую эффективность удаления ММА влияет предыстория газовой смеси, что можно объяснить дезактивацией формального реагента  $R$ ; продуктами деградации ММА.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о сравнительно высокой эффективности удаления ММА из загрязненного воздуха с помощью импульсного электронного пучка. Выяснение конкретных механизмов конверсии органической примеси в неравновесной плазме является предметом дальнейшего исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 01-02-96416 „Урал“ и федеральной целевой программы „Интеграция науки и высшего образования России“, проект ИО 443/1171.

## Список литературы

- [1] Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. С. 35–39.
- [2] Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. С. 25–31.
- [3] Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. // Докл. РАН. 2002. Т. 382. № 4. С. 1–5.
- [4] Won Y.H., Han D.H., Stuchinskaya T. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 63. P. 165–175.