

03;10

Роль межфазных процессов при удалении паров стирола из потока воздуха под действием импульсного пучка электронов

© Ю.Н. Новоселов, И.Е. Филатов

Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва
Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: fil@ier.uran.ru

В окончательной редакции 11 декабря 2008 г.

Проведено исследование конверсии паров стирола в потоке воздуха, обрабатываемого пучком электронов. Показано, что основными процессами, ведущими к удалению стирола, являются процессы с участием активных форм кислорода с образованием продуктов окисления. Продукты окисления стирола обладают низким давлением паров и выводятся из газовой фазы в конденсированном состоянии. Этот факт может служить основой для разработки новых комбинированных технологий очистки воздуха от паров летучих органических соединений.

PACS: 82.30.Cf, 82.33.Xj

Стирол — мономер, применяемый для получения полистирола и композиционных материалов на его основе. Процессы производства таких материалов сопровождаются воздушными выбросами, содержащими пары стирола в концентрациях, превышающих ПДК. Как показано ранее, использование электрофизических методов, основанных на применении электронных пучков и/или стримерных коронных разрядов, позволяет эффективно удалять стирол из воздушных выбросов [1–3]. Однако эти работы, как и подавляющее большинство работ по исследованию механизмов удаления летучих органических соединений (ЛОС), представленные в обзорах [4], ограничиваются рассмотрением процессов, проходящих в газовой фазе, при этом полезным действием считается удаление компонента из газовой фазы. В реальных условиях удаление ЛОС сопровождается межфазными процессами с образовани-

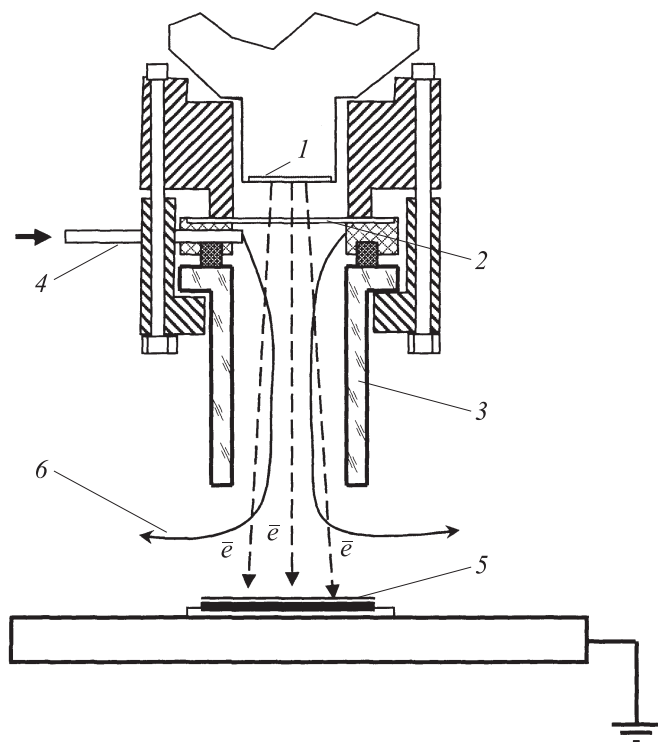


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования межфазных процессов конверсии стирола в воздухе под действием пучка электронов.

ем нелетучих органических компонентов. Исследование таких процессов позволит, с одной стороны, более полно понять механизмы удаления ЛОС и, с другой — рассмотреть возможность использования продуктов конверсии в качестве химического сырья.

В настоящей работе приводятся результаты исследования процессов конверсии паров стирола, находящихся в равновесии со слоем адсорбента. Данная методика, на наш взгляд, позволяет в компактном опыте моделировать процессы конверсии ЛОС на границе раздела фаз. Для исследования была разработана установка, схематически показанная на рис. 1. Для опытов использовался ускоритель электронов РАДАН [5],

оснащенный электронной трубкой ИМА3-150Э. Ускоритель генерировал пучок электронов с энергией 180 keV, длительностью 3 ns, током $I = 500$ А. Частота следования импульсов составляла 0.5 Hz. Через выводное окно 1 ускорителя пучок электронов вводился через шлюз из титановой фольги 2 толщиной 20 μm в газовую камеру, образованную стеклянным цилиндром 3, с внутренним диаметром 15 mm; общий объем камеры составлял 15 cm^3 . Воздух насыщался парами стирола барботированием через жидкий свежеперегранный стирол, фильтровался через слой гигроскопической ваты для удаления капель жидкого стирола и вводился в камеру через трубку 4. На расстоянии 3 mm от выходного торца трубки 3 располагался образец 5, изготовленный из пластинки для тонкослойной хроматографии Alufol (адсорбент — Al_2O_3). Поток обработанного пучком электронов воздуха с продуктами конверсии 6 обтекал образец. На пластинке размером 40 \times 40 mm формировался круг из адсорбента диаметром 32 mm, вне которого адсорбент удалялся. Концентрация стирола в потоке измерялась с помощью газожидкостного хроматографа ЦВЕТ 500 по методике, указанной в [1], и составляла величину 14 mg/l. Поток газа составлял во всех случаях 0.3 cm^3/s . Содержание компонентов в слое адсорбента определяли после экстракции 1 cm^3 смеси (хлороформ — спирт 10:1) на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Varian Saturn 2100 T. Для разделения исследуемых смесей использовалась хроматографическая колонка VF-5 ms 0.25 mm, ID DF-0.25, длиной 30 m. Скорость подачи газа-носителя (гелия) — 1.0 ml/min. Температуры испарителя, ловушки и колонки: 523, 423, 423 K соответственно.

На рис. 2 показана зависимость относительной концентрации компонентов (в виде площади хроматографических пиков) от числа импульсов облучения. Полученные масс-спектры позволили идентифицировать конкретные химические структуры компонентов, которые представлены в подписи к рисунку. Так как все указанные продукты обладают более низкой летучестью по сравнению со стиролом, происходят их адсорбция и накопление в слое адсорбента.

Можно предложить единый механизм превращения стирола под действием пучка электронов в газовой фазе, содержащей кислород. Очевидно, что все продукты являются в той или иной степени продуктами окисления кислородом, и естественно предположить активную роль кислорода воздуха во всех превращениях. Действительно, энергия электронного пучка в основном теряется на основных компонентах

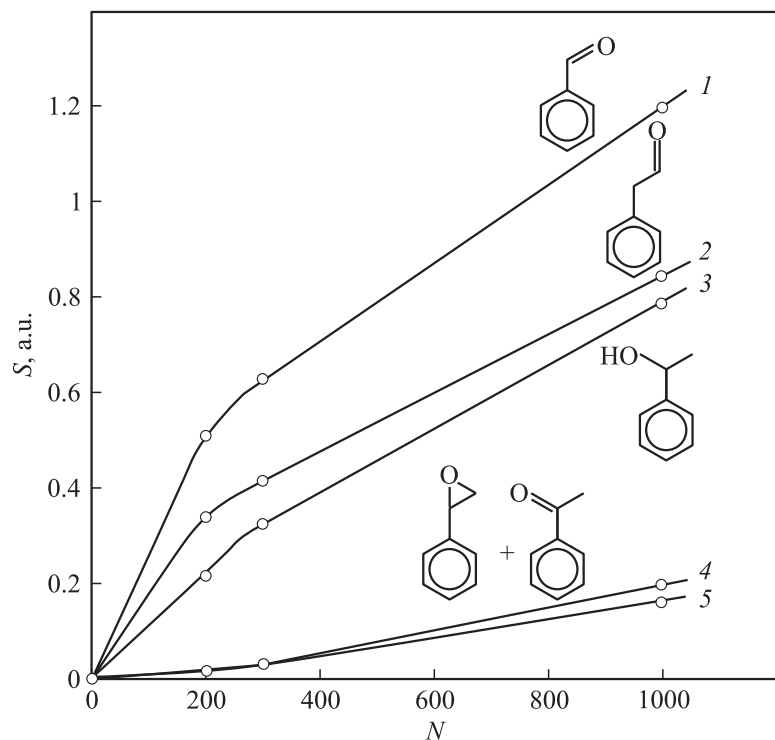


Рис. 2. Зависимость площади пика хроматографируемого соединения от числа импульсов облучения. Цифрами и структурными формулами на графике обозначены: 1 — бензальдегид, 2 — фенилацетальдегид, 3 — фенилэтанол, 4 и 5 — фенилоксиран + ацетофенон.

воздуха — молекулярном кислороде и молекулярном азоте. Возможными продуктами являются активные формы кислорода, среди которых основные — синглетный и атомарный кислород. Атомарный кислород образует, кроме того, озон. Все обнаруженные соединения являются продуктами неполного окисления стирола. Анализируя функциональный состав продуктов, представленный на рис. 2, можно сделать вывод, о том, что основные продукты являются продуктами окисления боковой цепи, а не ароматического ядра. Кислородсодержащие соединения, об-

ладая более высокой полярностью, обладают и пониженной летучестью, с одной стороны, и высокой адсорбционной способностью к полярным адсорбентам — с другой.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать несколько важных выводов.

1. Процесс конверсии стирола в воздухе, ионизованном импульсным пучком электронов, сопровождается значительным образованием продуктов неполного окисления. Среди конечных продуктов преобладают продукты окисления по боковой цепи молекулы стирола, а не ароматическому кольцу. Очевидно, что ароматическое ядро стирола является устойчивым по отношению к окислительным процессам. Следует ожидать, что эта закономерность носит общий характер для разных летучих органических соединений, имеющих в своей структуре ароматическое кольцо.

2. Продукты окисления представляют из себя кислородсодержащие соединения, имеющие пониженную летучесть (низкое давление паров) и высокую адсорбируемость (способность поглощаться) по отношению к полярным адсорбентам, таким как силикагель, активированная окись алюминия и т.п. Очевидно, что роль адсорбентов могут выполнять и оксидные пленки на поверхности металлов.

3. Описанная экспериментальная методика для исследования процессов на границе фаз может быть использована для полуколичественной экспресс-оценки направлений превращения ЛОС в ионизованном газе для создания новых технологий очистки воздуха, позволит составить схему направлений конверсии ЛОС для более полного понимания всего многообразия спектра превращений. Учет межфазных процессов позволит оптимизировать комбинированные технологии очистки воздуха, с одной стороны, и разрабатывать новые безотходные технологии, в которых побочные продукты могут использоваться в качестве ценного химического сырья — с другой.

Работа выполнялась в рамках программы президиума РАН — УрО РАН „Исследование процессов и продуктов газофазных и межфазных превращений органических соединений в плазме, создаваемой импульсными электрофизическими методами“, а также поддержана государственным контрактом № 02.515.11.5060 ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы“.

Список литературы

- [1] Новоселов Ю.Н., Сурков Ю.С., Филатов И.Е. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 13. С. 23–28.
- [2] Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 19. С. 25–31.
- [3] Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 12. С. 95–98.
- [4] *Non-thermal plasma techniques for pollution control* / Ed. V.M. Penetrante, S.E. Schultheis. Berlin: Springer-Verlag, 1993. Part A. 393 p.
- [5] Ельчанинов А.С., Котов А.С., Шпак В.Г. и др. // Электронная техника. 1987. Сер. 4.