

03;04;13

Разложение паров стирола в воздухе под действием импульсного пучка электронов

© Г.А. Месяц, Ю.Н. Новоселов, И.Е. Филатов

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: nov@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 24 июня 2001 г.

Представлены результаты экспериментов по удалению паров стирола из воздуха с помощью импульсного электронного пучка наносекундной длительности, а также несамостоятельного объемного разряда. Полученные на основе этих результатов макрокинетические уравнения процесса позволяют систематизировать данные, а также экстраполировать их за границы исследуемой области концентраций и энергии, вложенной в газ.

Загрязнение воздуха парами стирола происходит при производстве пластических масс, а также при изготовлении из них различного рода изделий. При этом в случае низкой концентрации паров стирола очистка воздуха от них традиционными химическими методами (например, каталитическим дожиганием) затруднена. В этом случае перспективными могут оказаться методы, использующие электронные пучки и различного типа электрические разряды [1]. Ранее (см., например, [2,3]) было показано, что удаление паров стирола из воздуха возможно с помощью импульсного разряда типа стримерной короны, однако сопровождается относительно высокими значениями затрат энергии. В [4] на примере паров акролеина показано, что применение электронных пучков позволяет удалять органические примеси с меньшими затратами энергии. В настоящем сообщении приведены результаты экспериментов по удалению паров стирола импульсным электронным пучком и несамостоятельным разрядом.

Для проведения опытов использовалась установка, аналогичная [4], в которой применен наносекундный ускоритель электронов. Ускоритель генерировал пучок электронов с энергией 180 keV, током пучка 800 А, выходным окном сечением 1 cm^2 , длительностью импульса 5 ns и ча-

стотой следования импульсов 10 s^{-1} . Облучению подвергался газовый промежуток длиной 1 cm и объемом около 4 cm^3 , образованный сетчатым электродом, через который в газ инжестировался пучок, и сплошным металлическим электродом, к которому подключался накопительный конденсатор, емкостью 13 nF , заряжаемый до напряжения $0\text{--}10\text{ kV}$. За один импульс в облучаемый газовый объем от пучка вводилась энергия около $4.2 \cdot 10^{-3}\text{ J}$, что было измерено по стандартной методике с помощью пленочных дозиметров. В условиях несамостоятельного разряда учитывалась также энергия, поступающая из накопительного конденсатора.

Общий объем камеры составлял 3 л , при этом в ней с помощью встроенного вентилятора создавался газовый поток через облучаемый промежуток. Средняя скорость потока составляла 0.5 m/s . Используемая схема позволяла моделировать многоступенчатую очистку, при которой поток газа подвергается неоднократному облучению, а также за счет усреднения концентрации паров примеси в обрабатываемом воздухе увеличить воспроизводимость опытов и снизить погрешность определения концентрации ЛОС. В опытах использовались модельные смеси на основе азота и кислорода $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 80 : 20$ при атмосферном давлении и комнатной температуре, концентрация паров стирола изменялась от 50 до 1000 ppm (объемных миллионных долей).

Обработка исследуемой смеси проводилась сериями по 1500 импульсов. Измерение концентрации примеси осуществлялось после каждой серии импульсов отбором газовых проб смеси. Анализ содержания стирола и продуктов его превращения в газовой фазе осуществлялся хроматографическим методом [5]. Погрешность измерений концентрации примеси не превышала 5% в диапазоне $100\text{--}1000\text{ ppm}$ и 12% в диапазоне $10\text{--}100\text{ ppm}$. В ходе проведения экспериментов определялись количество удаленных молекул $\Delta C = C_0 - C(\text{cm}^{-3})$, степень очистки газа от примеси $\eta = \Delta C/C_0$ и затраты энергии на удаление одной молекулы стирола $\varepsilon = (W_b + W_d)/(e \cdot \Delta C)$ (eV/molecule). Здесь C_0 и C — начальная и текущая концентрации примеси; W_b — энергия, вкладываемая в газ электронным пучком; W_d — энергия, вкладываемая в газ током объемного разряда; e — заряд электрона.

Зависимости C от количества импульсов облучения электронным пучком имеют характерный вид спадающих кривых, аналогичных описанным в [3] для случая использования стримерной короны. Причем

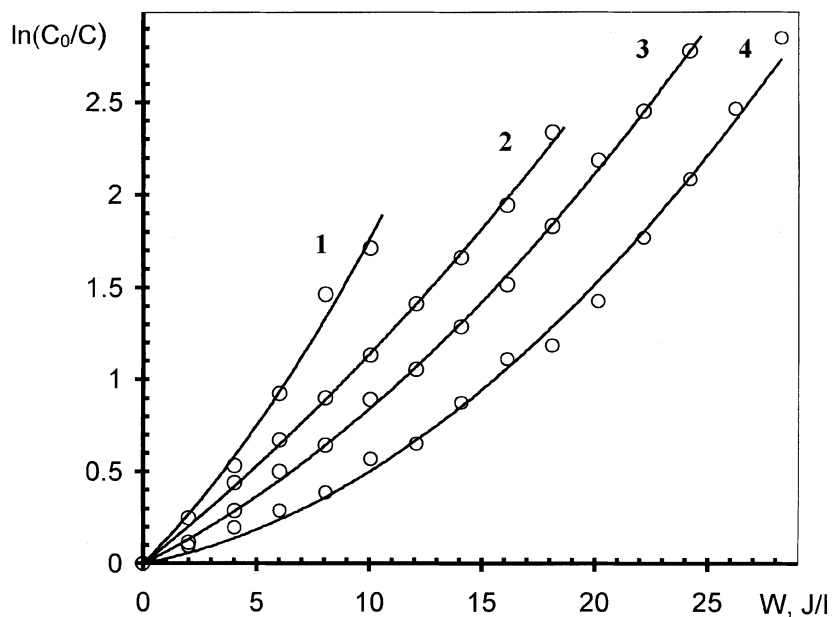


Рис. 1. Зависимости $\ln(C_0/C)$ от удельной энергии (W , J/l), введенной в газ. Начальные концентрации, ppm: 1 — 75; 2 — 310; 3 — 460; 4 — 520.

для малых концентраций примеси (от 50 до ~ 300 ppm) изменение C носит экспоненциальный характер. Такой же характер изменения текущей концентрации примеси зафиксирован и в условиях объемного несамостоятельного разряда, при этом наклон кривых изменялся в зависимости от величины энергии, введенной в газ. На рис. 1 приведены типичные зависимости логарифма отношения начальной концентрации к текущей $\ln(C_0/C)$ от введенной в газ энергии W (J/l) при облучении смеси электронным пучком. Энергия W определялась как суммарная энергия за серию импульсов облучения. Видно, что при малом значении концентрации паров стирола зависимости на рис. 1, их правые части, соответствующие малой концентрации, можно аппроксимировать прямыми линиями. Величина угла наклона этих прямых может играть роль некоторого энергетического коэффициента β (J/l), связывающего эффек-

тивность процесса удаления примесей стирола с затратами энергии:

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

При этом физический смысл коэффициента β состоит в том, что его численное значение показывает, сколько необходимо ввести в газ энергии, чтобы концентрация исследуемой примеси снизилась в e раз. Следует отметить, что точное выполнение выражения (1) означает наличие псевдопервого макрокинетического порядка реакции удаления паров стирола ($K \cdot [R_i] = \text{const}$, где K — некая константа):

$$dC/dW \cong dC/dt = -K \cdot [R_i] \cdot C. \quad (2)$$

Это возможно лишь в том случае, когда концентрация всех активных реакционноспособных частиц $[R_i]$, участвующих в процессах удаления молекул стирола, близка к постоянной, т. е. R_i находится в значительном избытке по отношению к удаляемой примеси с концентрацией C . При этом основная доля энергии, вкладываемой в газ, расходуется на генерацию активных частиц R_i , а ее доля, затрачиваемая непосредственно на разложение молекул стирола, мала. Концентрация активных частиц изменяется в основном в реакциях взаимодействия с другими компонентами газовой смеси, поскольку $[R_i] \gg C$.

Из рис. 1 видно также, что наклон кривых и, следовательно, коэффициент β незначительно зависят от начальной концентрации C_0 . Наблюдается существенное отклонение зависимостей от линейности при уменьшении параметра $\ln(C/C_0)$ меньше единицы. Это свидетельствует о том, что при увеличении концентрации паров стирола его молекулы начинают заметно влиять на концентрацию реакционноспособных частиц, уменьшая ее. При этом уже нельзя считать $[R_i] \gg C_0$, и, таким образом, при больших C_0 проявляется второй порядок реакции (2). Можно предположить, что при очень больших концентрациях удаляемого вещества будет наблюдаться нулевой порядок в уравнении (2) по удаляемому веществу (количество удаленных молекул пропорционально вложенной энергии). Это справедливо в том случае, если с ростом концентрации C не произойдет смена механизма удаления примеси.

Введенный энергетический коэффициент β позволяет оценить степень очистки η и затраты энергии ε на удаление одной молекулы

примеси из следующих соотношений:

$$\eta \equiv (1 - [C] \cdot [C_0]^{-1}) = 1 - \exp(-W \cdot \beta^{-1}), \quad (3)$$

$$\varepsilon = 235.5 \cdot \beta \cdot \eta^{-1} \cdot [C_0]^{-1} \cdot \ln(1 - \eta)^{-1}. \quad (4)$$

Уравнение (4) как частная форма (1) показывает, что для подобных процессов затраты энергии на удаление молекулы примеси зависят от концентрации примеси и поэтому не являются константой.

При наложении внешнего электрического поля на облучаемый электронным пучком промежуток в нем загорается несамостоятельный объемный разряд. Экспериментальная зависимость параметра β от напряженности поля E в столбе разряда для $C_0 = 300$ ppm приведена

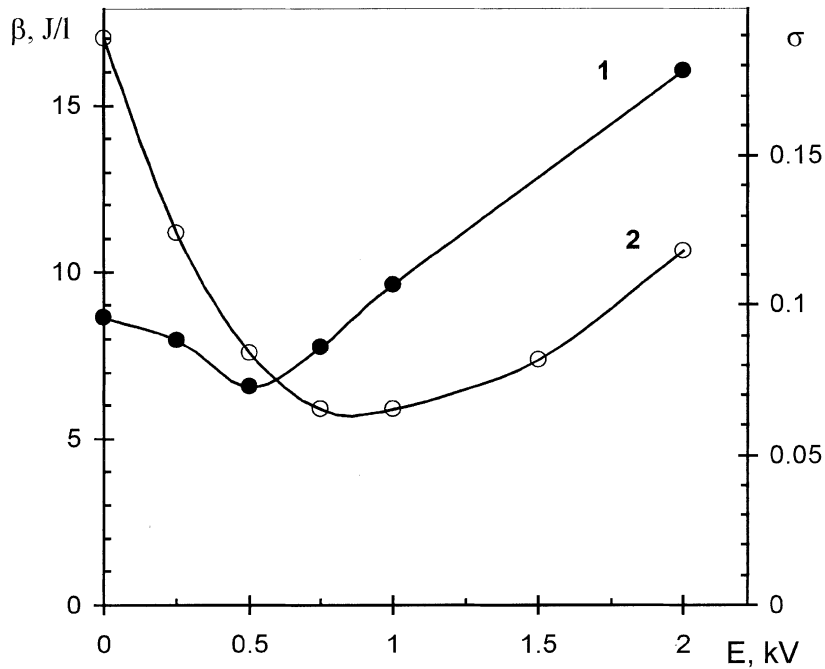


Рис. 2. Зависимости параметров β (1) и σ (2) от напряженности электрического поля E .

на рис. 2. Видно, что при $E \sim 500$ V/cm наблюдается минимум затрат энергии.

При удалении паров стирола из воздуха основную роль играют процессы с участием активных форм кислорода [2,3]. Так, при отсутствии в исследуемой смеси кислорода стирол практически не удаляется. Активные формы кислорода, такие как, например, атомарный и синглетный кислород, озон, отрицательные и положительные ионы, реагируя со стиролом, инициируют реакции полимеризации и окисления. В качестве конечного продукта в экспериментах в основном зафиксирован полистирол с некоторым содержанием кислорода, который в виде тонкой пленки осаждается на стенках камеры и электродах разрядного промежутка. Вероятным механизмом образования пленки являются процессы генерации активных частиц кислорода в газовом объеме, их взаимодействие с молекулами стирола и совместный дрейф в потоке газа к стенке, активация ее поверхности и рост полимера на активированной поверхности.

Другим продуктом, обнаруженным в опытах, являлся бензальдегид, который, вероятно, образуется в результате взаимодействия стирола с озоном, генерируемым под действием электронов пучка и разряда. Полученная в опытах концентрация бензальдегида C_{BA} была существенно меньше исходной концентрации стирола C_0 . Для оценки содержания бензальдегида в смеси после облучения можно ввести параметр $\sigma = (C_0 - C)/C_{BA}$, который имеет смысл количества образовавшихся молекул бензальдегида на одну разрушенную молекулу стирола. Процесс образования бензальдегида зависит от напряженности внешнего электрического поля. На рис. 2 показана зависимость параметра σ (кривая 2) от напряженности поля E для числа импульсов облучения $N \sim 5 \cdot 10^3$. Видно, что имеется оптимальная напряженность поля, при которой количество образовавшихся молекул бензальдегида уменьшается в несколько раз по отношению к случаю отсутствия внешнего поля. При начальной концентрации стирола 300 ppm после облучения газа $N \sim 5 \cdot 10^3$ импульсами разряда с напряженностью поля в столбе 0.8–1.0 kV/cm параметр $\sigma = 0.06$. Именно такой режим может быть положен в основу создания технологии очистки отходящих газов, поскольку полученные зависимости для параметров ε , β и σ , а также выражения (3) и (4) позволяют оценить энергетические характеристики процесса очистки воздуха от паров стирола.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 01-02-96416.

Список литературы

- [1] *Non-thermal plasma techniques for pollution control* / Ed. V.M. Penetrante, S.E. Schultheis. Berlin: Springer-Verlag, 1993. Part A. 393 p.
- [2] *Van Heesch E.J.M., Pemen A.J.M., Kering Y. et al.* // In Proc.: 12 IEEE Int. Pulsed Power Conf. 1999. Monterey, USA.
- [3] *Новоселов Ю.Н., Сурков Ю.С., Филатов И.Е.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 13. С. 23–28.
- [4] *Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 16. С. 35–39.
- [5] *Березкин В.Г., Татаринский В.С.* Газохроматографические методы анализа примесей. М.: Наука, 1970. 213 с.