

03;04;10;12

Закономерности удаления паров стирола из воздуха импульсным пучком электронов

© Ю.Н. Новоселов, И.Е. Филатов

Институт электрофизики УрО РАН,
620016 Екатеринбург, Россия
e-mail: nov@ier.uran.ru

(Поступило в Редакцию 20 марта 2003 г.)

Приведены результаты экспериментальных исследований разложения малых количеств паров стирола в воздухе, облучаемом импульсным электронным пучком и несамостоятельным объемным разрядом. Определены основные закономерности процесса и конечные продукты конверсии паров стирола. Установленные закономерности позволяют описать процесс удаления паров стирола из воздуха с помощью импульсного пучка электронов и связать параметры пучка электронов и облучаемого газового потока.

Технологические процессы органического синтеза, производства пластмасс и изготовления изделий из них сопровождаются вентиляционными выбросами, содержащими токсичные летучие органические соединения, иногда в опасных концентрациях. Наиболее вредными являются вещества на основе ароматических и непредельных соединений, например пары стирола, бензола и им подобные соединения. Одним из способов снижения концентрации токсичных примесей в выбросных газах является их облучение импульсными электронными пучками. Так, в [1,2] показано, что такое воздействие позволяет существенно снизить концентрацию неорганических примесей с относительно малыми затратами энергии. В настоящей работе описаны результаты экспериментальных исследований, а также обнаруженные закономерности удаления паров стирола под действием пучка электронов наносекундной длительности.

Условия проведения экспериментов

Все эксперименты, результаты которых представлены ниже, выполнялись в модельных газовых смесях на основе азота и кислорода (соотношение 80:20) при атмосферном давлении и комнатной температуре, концентрация паров стирола изменялась от 50 до 1000 ppm (объемных миллионных долей). Анализ содержания стирола и продуктов его превращения в газовой фазе осуществлялся хроматографическим методом [3]. Погрешность измерений концентрации примеси не превышала 5% в диапазоне 100–1000 ppm и 12% в диапазоне 10–100 ppm.

Для проведения опытов использовалась установка, аналогичная [4], в которой использовался наносекундный ускоритель электронов РАДАН. Ускоритель генерировал пучок электронов с энергией 180 keV, током пучка 800 А, выходным окном сечением 1 см², длительностью импульса на полувысоте 3 ns и частотой следования импульсов 10 s⁻¹. Облучению подвергался газовый промежуток длиной 1 см и объемом около 10 см³,

образованный сетчатым электродом, через который в газ инжектировался пучок, и сплошным металлическим электродом, к которому подключался накопительный конденсатор емкостью 13 nF, заряжаемый до напряжения 0–10 kV. За один импульс в облучаемый газовый объем от пучка вводилась энергия около $4.2 \cdot 10^{-3}$ J, что было измерено по стандартной методике с помощью пленочных дозиметров. При зажигании несамостоятельного разряда учитывалась также энергия, поступающая из накопительного конденсатора. Общий объем камеры составлял 31 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 паров стирола.

Облучение исследуемого газа осуществлялось сериями импульсов. В ходе экспериментов определялись как абсолютное изменение концентрации примеси ΔC , так и степень ее конверсии, т.е. степень очистки газа от примеси, а также затраты энергии на удаление одной молекулы стирола. Степень конверсии η и затраты энергии ε в eV на одну молекулу (eV/mol) вычислялись как

$$\eta = \Delta C / C_0, \quad \varepsilon = (W_b + W_d)N / e \cdot \Delta C.$$

Здесь $\Delta C = C_0 - C$ — изменение концентрации паров стирола за серию импульсов облучения (см⁻³); C_0 и C — начальная и текущая концентрации примеси в исследуемой смеси (см⁻³); W_b — энергия, вводимая в газ электронным пучком; W_d — энергия, вкладываемая в газ током объемного разряда (J/cm³); N — количество импульсов в серии облучения; e — заряд электрона (C). Общая погрешность измерений величины ε с учетом погрешности определения удельной поглощенной энергии $W = W_b + W_d$ не превышала 0.3.

Результаты экспериментов

В опытах было получено, что зависимости концентрации стирола от количества импульсов облучения наносекундным электронным пучком имеют вид спадающих кривых (рис. 1). Проведенные вычисления затрат энергии ϵ показали, что их величина зависит от начальной концентрации примеси C_0 . Типичные значения ϵ составляют от 2 до 10 eV/mol при $C_0 \sim 100-1000$ ppm. Из рис. 1 видно, что для малых концентраций примеси (от 50 до ~ 300 ppm) изменение C в зависимости от N носит характер, близкий к экспоненциальному. На рис. 2 приведены типичные зависимости логарифма отношения начальной концентрации к текущей $\ln(C_0/C)$ от введенной в газ энергии W (J/cm^3) при облучении смеси электронным пучком. При малых концентрациях стирола (кривые 1, 2) вид зависимостей в области низких

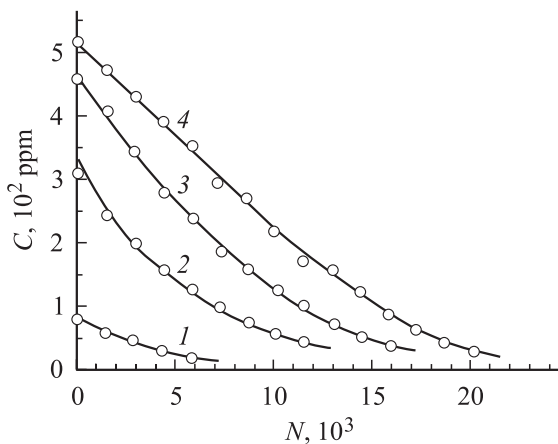


Рис. 1. Зависимости концентрации паров стирола C от количества импульсов облучения N . Начальная концентрация C_0 , ppm: 1 — 75, 2 — 310, 3 — 460, 4 — 520.

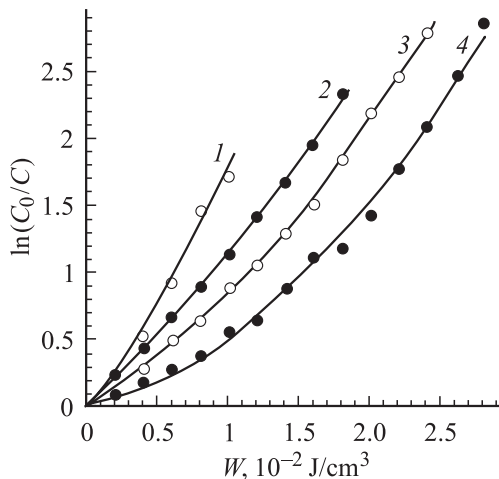


Рис. 2. Зависимости $\ln(C_0/C)$ от вложенной в газ энергии электронного пучка W при различных начальных концентрациях паров стирола C_0 , ppm: 1 — 75, 2 — 310, 3 — 460, 4 — 520.

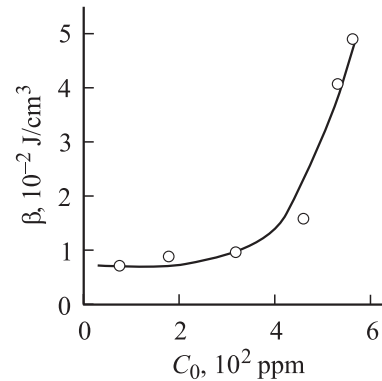


Рис. 3. Зависимость параметра β от начальной концентрации паров стирола C_0 .

концентраций близок к прямым линиям, что свидетельствует об экспоненциальном характере изменения концентрации.

Величина угла наклона этих прямых может играть роль некоторого энергетического коэффициента β (например, в единицах J/cm^3), связывающего эффективность процесса удаления примесей стирола с затратами энергии [5],

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

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 $e = 2.718 \dots$ раз.

В ходе проведения экспериментов выяснилось, что величина β зависит от начальной концентрации примеси C_0 , причем с ростом концентрации наблюдается отклонение от линейного характера зависимости (рис. 3).

Конечным продуктом конверсии паров стирола является полистирол, зафиксированный в опытах в виде тонкой пленки, покрывающей стенки газовой камеры. В незначительных количествах зарегистрирован также продукт окисления стирола — бензальдегид. Причиной его образования является взаимодействие стирола с озоном и другими активными формами кислорода, генерируемыми под действием электронов пучка. В опытах было установлено, что концентрация бензальдегида C_{BA} была существенно меньше исходной концентрации стирола C_0 . Для оценки содержания бензальдегида в смеси после облучения импульсами электронного пучка был использован параметр $\sigma = (C_0 - C)/C_{BA}$, который имеет смысл количества образовавшихся молекул бензальдегида на одну удаленную молекулу стирола.

В экспериментах было обнаружено, что при одном числе импульсов облучения, т.е. равной энергии, введенной в газ за серию импульсов, этот параметр является постоянной величиной. Так, для $N = 8 \cdot 10^3$ импульсов электронного пучка параметр $\sigma = 0.18 \pm 0.2$. Это означает, что при начальной концентрации стирола $C_0 = 1000$ ppm после облучения смеси серией импульсов N концентрация бензальдегида составит

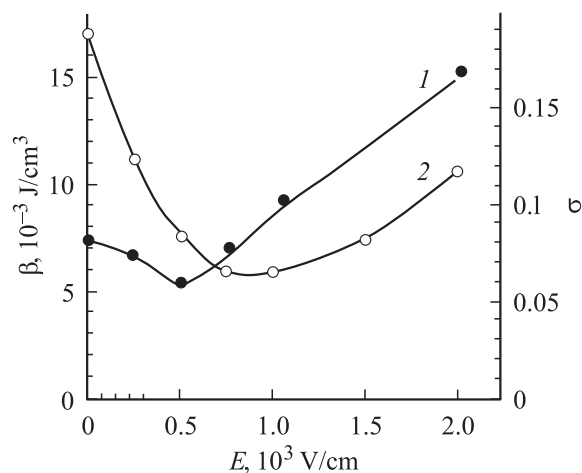


Рис. 4. Зависимости параметров β (1) и σ (2) от напряженности электрического поля E .

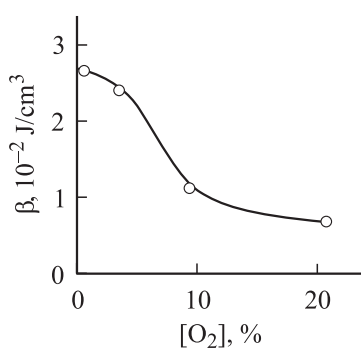


Рис. 5. Зависимость параметра β от концентрации кислорода O_2 в смеси.

$C_{BA} \sim 180$ ppm, а, например, для $C_0 = 300$ ppm она будет равна ~ 54 ppm.

Были выполнены опыты с зажиганием несамостоятельного разряда в межэлектродном промежутке. Измерялись текущие концентрации паров стирола и бензальдегида в зависимости от напряженности электрического поля E в столбе разряда. Эти измерения показали, что как параметр β , так и параметр σ зависят от напряженности поля. Экспериментальная зависимость параметра β от напряженности поля E в столбе разряда для $C_0 = 300$ ppm показана на рис. 4 кривой 1. Видно, что при $E \sim 500$ V/cm наблюдается минимум затрат энергии β .

Кривой 2 на рис. 4 показана зависимость параметра σ 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 $C_0 = 300$ ppm после облучения газа $N \sim 5 \cdot 10^3$ импульсами несамостоятельного разряда с напряженностью поля в столбе $E \sim 800$ – 1000 V/cm параметр σ составлял

величину 0.06, что существенно ниже значения 0.19, полученного для тех же условий в отсутствие разряда.

Исследовалось также влияние концентрации кислорода O_2 на процесс удаления паров стирола. При отсутствии в исследуемой смеси кислорода стирол практически не удаляется. Увеличение O_2 приводит к существенному снижению величины β , а экспериментальная кривая (рис. 5) удовлетворительно описывается выражением

$$\beta = K \cdot C_0 \cdot [O_2]^{1/2}, \quad (2)$$

где K — численный коэффициент перевода размерностей.

Формальный подход к описанию процесса

Возможность описания экспериментальных результатов по удалению паров стирола из ионизованного импульсными пучками электронов воздуха простыми выражениями типа (1), (2) позволяет предложить некий формальный подход к процессу. Известным и достаточно распространенным является формально-кинетический подход к описанию кинетических реакций с участием двух и более реагентов [6]. В рамках этого известного формально-кинетического подхода лежит описание процесса с помощью простых уравнений, в которых параметрами являются концентрации реагентов и текущее время. Полученные нами эмпирически уравнения связывают концентрацию примеси и энергию, введенную в газ. Поэтому предлагаемое описание можно по аналогии назвать формально-энергетическим.

В рамках формального подхода, не затрагивающего истинного механизма сложных реакций конверсии стирола, по аналогии с формально-кинетическими закономерностями параметр β можно назвать характеристической энергией. Меньшему значению β соответствует более высокая эффективность метода.

Как видно из рис. 3, величина β зависит от начальной концентрации примеси C_0 . При уменьшении концентрации паров стирола до величин, близких к нулю, количество энергии для достижения необходимой степени очистки стремится к определенной, ненулевой величине

$$\lim_{C \rightarrow 0} (\beta) = \text{const} = \beta_0, \quad (3)$$

которая названа начальной характеристической энергией. На основании зависимостей, приведенных на рис. 3, можно считать, что для стирола при использовании импульсного электронного пучка β_0 составляет 7 – $10 \cdot 10^{-3}$ J/cm³, при этом в области малых концентраций $C_0 \sim 50$ – 300 ppm, величина начальной характеристической энергии $\beta_0 = 7 \cdot 10^{-3}$ J/cm³ и практически не изменяется.

Используя аналогию предлагаемого описания с формально-кинетическим подходом [6], из выражения (2) можно сделать вывод о том, что в процессе удаления

двух молекул стирола участвует одна молекула кислорода. Наиболее вероятным объяснением этого факта может быть участие атомарного кислорода или озона в основном направлении конверсии паров стирола.

Приведенные опытные данные свидетельствуют о том, что для конкретной реализации метода конверсии (воздействие на газ импульсного электронного пучка с определенными параметрами) величина характеристической энергии β зависит от начальной концентрации стирола C_0 и концентрации кислорода $[O_2]$. В общем случае следует ожидать существование зависимости β и от концентрации других реагентов, генерируемых в газе под действием электронов пучка. Более подробный анализ формального описания процесса при участии нескольких реагентов приведен в [7].

Введение понятия характеристической энергии позволяет определить основные параметры процесса конверсии примеси в воздухе, такие как степень очистки газа и затраты энергии на удаление одной молекулы, следующим образом:

$$\eta \equiv (1 - C/C_0) = 1 - \exp(-W/\beta), \quad (4)$$

$$\varepsilon = -A\beta(\eta C_0)^{-1} \ln(1 - \eta), \quad (5)$$

где A — численный множитель пересчета размерностей.

В случае, если β выражена в единицах J/cm^3 , концентрация C и C_0 — в ppm, а ε — в eV/mol , коэффициент $A \sim 0.236 (eV \cdot cm^3 \cdot ppm)/J$.

Из (5) видно, что для сравнения различных методов конверсии примесей в воздухе использование параметра затрат энергии на удаление одной молекулы ε , некорректно. Для корректного сравнения необходимо использовать такой параметр, как начальная характеристическая энергия β_0 .

Найденные из опытов закономерности и численные коэффициенты позволяют оценить параметры очистной установки, ее производительность V (l/s), т.е. величину потока очищаемого газа в литрах в секунду, и мощность $P(W)$ при заданной начальной концентрации паров стирола C_0 и требуемой степени очистки η

$$V = P/W \equiv -P/[\beta \ln(1 - \eta)]. \quad (6)$$

Например, если требуется очистить поток воздуха 100 l/s от примеси стирола $C_0 = 200$ ppm со степенью очистки 50%, то при использовании ускорителя электронов (в этом случае $\beta = \beta_0 = 7 \cdot 10^{-3} J/cm^3$) в соответствии с (6) в газ необходимо вложить около 500 W мощности от электронного пучка. Эта величина, конечно, изменится при использовании иного рода ионизатора, например стримерного разряда, или при увеличении C_0 .

Таким образом, результаты выполненных исследований по удалению паров стирола импульсным электронным пучком позволяют ввести в качестве критерия эффективности начальную характеристическую энергию β_0 , т.е. количество энергии, которое необходимо вложить в загрязненный воздух, чтобы концентрация загрязняющего вещества уменьшилась в $e = 2.718 \dots$ раз

при концентрации вещества, стремящейся к нулю. Введение параметров β и σ совместно с полученными выражениями (4)–(6) позволяет полностью описать процесс удаления паров стирола из воздуха с помощью импульсного пучка электронов.

Список литературы

- [1] *Novoselov Yu.N., Mesyats G.A., Kuznetsov D.L.* // J. Phys. D. 2001. Vol. 34. N 8. P. 1248–1255.
- [2] *Денисов Г.В., Новоселов Ю.Н., Сулов А.И., Устер А.М.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 1. С. 136–138.
- [3] *Березкин В.Г., Татаринский В.С.* Газохроматографические методы анализа примесей. М.: Наука, 1970. 213 с.
- [4] *Новоселов Ю.Н., Сурков Ю.С., Филатов И.Е.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 13. С. 23–28.
- [5] *Месяц Г.А., Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 19. С. 25–31.
- [6] *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизмы газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
- [7] *Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е.* // ДАН. 2002. Т. 382. № 4. С. 1–5.