

На правах рукописи
УДК 628.32+ 621.384.4+ 519.673

НОВИКОВ Дмитрий Олегович

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И УСТРОЙСТВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД
ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО ИМПУЛЬСНОГО
ИЗЛУЧЕНИЯ СПЛОШНОГО СПЕКТРА**

01.04.01 - Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» (МГТУ им. Н. Э. Баумана)

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент кафедры «Плазменные энергетические установки» факультета «Энергомашиностроение» МГТУ им. Н.Э. Баумана, заведующий отделом 4.3 НИИ «Энергетическое машиностроение» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Камруков Александр Семенович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор кафедры «Лазерной химии и лазерного материаловедения» Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет». Бальмаков Михаил Дмитриевич

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, главный технолог общества с ограниченной ответственностью «ТриАрк Майнинг». Бабаин Василий Александрович

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Защита состоится 15 апреля 2016 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д002.034.01 на базе ИАП РАН по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.31-33, лит. А.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ИАП РАН по тому же адресу и на сайтах в сети Интернет: www.iairas.ru и www.iai.rssi.ru. Отзывы на диссертацию и автореферат направлять по адресу: 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 31-33, лит. А.

Автореферат разослан

«___» марта 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

А.Л. Буляница

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Постановка задачи и ее актуальность

В настоящее время при работе фармакологических и химических производств, а также предприятий атомной промышленности образуются большие объемы стоков, загрязненных сложными органическими соединениями, которые могут находиться в широком диапазоне концентраций.

Сегодня самым перспективным методом очистки сточных вод от органических соединений являются комбинированные фотоокислительные технологии, т.е. совместное использование окислителя и ультрафиолетового (УФ) излучения. Ключевым элементом данной технологии является источник излучения, сегодня в подавляющем большинстве случаев используются ртутные лампы низкого давления. Несмотря на их распространенность, они не лишены ряда серьезных недостатков, таких, как низкая интенсивность излучения и спектр излучения, состоящий, по сути, из двух линий 185 и 254 нм, что ограничивает их применение для широкого круга прикладных задач. Так, например, одним из наиболее безопасных окислителей для комбинированных фотоокислительных технологий является пероксид водорода, однако он малоэффективен в сочетании с ртутными лампами низкого давления по причине значительного расхождения их спектров излучения и поглощения.

Кроме ртутных ламп низкого давления промышленностью серийно производится целый ряд иных источников УФ излучения: ртутные лампы среднего давления, эксимерные лампы и светодиоды. Особо следует выделить импульсные ксеноновые лампы, которые в отличие от прочих имеют сплошной спектр излучения, а также на порядок величин большую интенсивность.

Процесс деструкции органических соединений осуществляется в специальном устройстве – фотохимическом реакторе, конструкция которого также оказывает значительное влияние на степень разложения загрязнителя.

На текущий момент оборудование на базе ртутных ламп низкого давления проработано достаточно глубоко, для его проектирования применяются как экспериментальные, так и самые совершенные теоретические методы, основанные на численном моделировании процессов, происходящих внутри фотохимических реакторов (ФХР). Однако эти методы не всегда применимы в том случае, когда в реакторе используется ксеноновая лампа. Это связано с режимом ее работы: в отличие от ртутной лампы, работающей в непрерывном режиме с малой интенсивностью, она работает в импульсно периодическом режиме, практически мгновенно создавая высокоинтенсивный поток излучения. Также существуют принципиальные отличия в спектре излучения.

Вышесказанное требует как разработки самих ФХР и выбора режимов работы источников излучения, так и экспериментальной отработки способов их практического применения.

Данная работа направлена на исследование возможности применения импульсных ксеноновых ламп и разработки оборудования на их основе для решения актуальных задач по очистке сточных вод фармакологической и атомной промышленности.

Цель работы

Разработка методов и устройств, повышающих эффективность переработки жидких органических отходов техногенного происхождения, на основе исследования окислительного разложения сложных органических соединений с применением источников высокоинтенсивного импульсного излучения сплошного спектра.

Основные задачи

1. Моделирование основных физических процессов, протекающих при обработке жидкости источником высокоинтенсивного импульсного излучения сплошного спектра внутри ФХР.

2. Выбор геометрических и энергопотенциальных характеристик ФХР на основе импульсного источника излучения, а также экспериментальная проверка разработанной конструкции.

3. Экспериментальные исследования деструкции органических веществ в разработанных устройствах под действием высокоинтенсивного излучения сплошного спектра на примере высокомолекулярных соединений, характерных для фармакологических производств и металлоорганических комплексов и комплексонов, являющихся компонентами жидких радиоактивных отходов (ЖРО).

4. Разработка рекомендаций по практической реализации предложенных методов разрушения органических веществ и внедрение разработанных технических средств в промышленные комплексы обработки и очистки сточных вод.

Научная новизна

1. Впервые предложена и разработана расчетная модель ФХР, учитывающая особенности импульсного режима обработки, гидродинамику течения, а также спектрально-энергетические характеристики источника излучения и объекта воздействия (загрязнителя).

2. Впервые проведены многофакторные исследования деструкции сложных органических соединений под действием высокоинтенсивного излучения сплошного спектра в комбинированных фотоокислительных процессах с целью создания методик применения разработанного оборудования.

3. Впервые выполнено экспериментальное сравнение эффективности применения высокоинтенсивных источников излучения и ртутных ламп низкого давления в процессах УФ+H₂O₂ для разрушения металлоорганических комплексов и комплексонов.

4. Впервые на реальных ЖРО продемонстрирована возможность применения комбинированных фотоокислительных процессов с использованием высокоинтенсивного излучения сплошного спектра для деструкции металлоорганических комплексов и комплексонов.

5. Предложена новая схема очистки сильно загрязненных сточных вод фармакологических производств на базе комбинированных окислительных процессов с использованием высокоинтенсивного излучения сплошного спектра.

Практическая ценность

1. Полученные результаты экспериментальных и теоретических исследований легли в основу разработки и промышленного изготовления технологического оборудования для комплексов переработки жидких радиоактивных отходов.

2. На основе проведенных экспериментальных исследований разработана технологическая схема очистки белок-содержащих стоков фармакологических предприятий с высокой концентрацией загрязнителя.

3. Разработанная расчетная модель позволяет оценивать эффективность фотоокислительного оборудования на основе импульсных ксеноновых ламп и проектировать ФХР, значительно сокращая объем необходимых экспериментальных исследований и технологических испытаний.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Расчётная модель ФХР с импульсной ксеноновой лампой, учитывающая гидродинамику и спектры поглощения потока жидкости, а также спектрально-энергетические характеристики и импульсно-периодический режим работы источника излучения, позволяет определять энергетические дозы, получаемые частицами загрязнителя при прохождении активной зоны реактора при следующих условиях: поток жидкости носит турбулентный характер, температура ксеноновой плазмы находится в диапазоне 12,6 – 18 кК, начальное давление газа в лампе 50 – 600 торр.

2. Экспериментальные данные, полученные при стендовых испытаниях, подтверждают, что конструкция ФХР, разработанная согласно результатам, полученным по предложенной расчетной модели, обладает повышенной на ~35% эффективностью по сравнению традиционными конструкциями УФ реакционных камер.

3. Результаты экспериментальных исследований по разрушению металлоорганических комплексов и комплексонов, содержащихся в ЖРО:

- константы реакций прямых и комбинированных процессов фотодеструкции комплексона (ЭДТА) под действием импульсных ксеноновых ламп превосходят аналогичные значения для ртутных ламп низкого давления в 2 - 20 раз при практически одинаковой поверхностной плотности средней мощности УФ излучения;

- применение комбинированного (УФ+H₂O₂) процесса для разрушения комплексона (ЭДТА) в водном растворе с использованием высокоинтенсивного излучения сплошного спектра характеризуется отсутствием генерации дополнительных потенциально опасных или токсичных продуктов;

- наличие в обрабатываемом растворе экранирующего вещества в концентрации, значительно (на 1 - 2 порядка) превышающей содержание комплексона (ЭДТА), приводит к увеличению требуемых доз излучения в 3 – 4 раза;

- температура раствора слабо влияет на эффективность деструкции непосредственно комплексона (ЭДТА), однако ее повышение заметно (~2 - 3 раза) снижает дозу излучения, требуемую для его полной минерализации;

- скорости деструкции комплексонов в комбинированном фотоокислительном процессе (УФ+О₃) превосходят (ЭДТА - на 25-30%, оксалат-ионов - в ~25 раз) скорости прямого фотолиза и озонлиза, в целом характеризующиеся близкими значениями;

- обработка реальных ЖРО импульсными ксеноновыми лампами в технологическом процессе позволяет дополнительно снижать концентрации радиоактивных элементов: ¹³⁷Cs – до порога обнаружения, а эффективность очистки от ⁶⁰Co возрастает на 15 - 50%.

4. Применение комбинированного (УФ+H₂O₂) процесса с использованием высокоинтенсивного излучения сплошного спектра позволяет эффективно разрушать высокомолекулярное соединение (гемоглобин) в водных растворах при его концентрациях, не превышающих 1 г/л, при больших значениях - с целью сохранения эффективности процесса требуется предварительная обработка воды химическими реагентами.

Методы исследований

Экспериментальные исследования проводились в НИИ ЭМ МГТУ им. Баумана (Москва), ИФХЭ РАН (Москва), АО «Красная звезда» (Москва), ЦКП НЦЧ РАН (Черноголовка), ЦКП ИПХФ РАН (Черноголовка) с использованием современных приборов, методов и средств измерения. Достоверность экспериментальных результатов подтверждалась проведением исследований в различных научных организациях с различным набором измерительного оборудования, прошедшим регламентный метрологический контроль. В третьей главе работы приведено описание использованного оборудования и указано место выполнения работ.

Теоретические расчеты проводились в современных системах численного моделирования, обработка результатов экспериментов осуществлялась с помощью программных пакетов: Matlab, MathCad и Microsoft Office Excel 2010.

Реализация работы

Полученные результаты были использованы при выполнении 5-ти научно-исследовательских работ, из которых две были заказаны ГК «Росатом» (государственные контракты № Н.4б.44.90.12.1146 и № Н.4б.43.90.13.1143); опытно-конструкторской работы «Разработка оборудования окисления органической составляющей жидких радиоактивных отходов (ЖРО)» по техническому заданию предприятия АО «Красная звезда»; международного проекта в рамках программы IRA-SME «InPULSe - Integrated Pulsed ULtraviolet Systems for water treatment and disinfection», поддержанного австрийским государственным агентством по научным исследованиям (FFG) и ФГУП «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере».

Ряд положений работы послужили базой для формирования конкурсной заявки и последующего выполнения проекта «Разработка плазменно-оптической технологии и технических средств деструкции металлоорганических соединений для промышленных комплексов переработки жидких радиоактивных отходов», финансируемого Министерством образования и науки РФ (проект RFMEFI57414X0067) в рамках ФЦП «Исследования и разработки 2014-2020».

Личный вклад автора

Автор лично принимал участие в постановке и проведении всех экспериментальных исследований, обработке экспериментальных данных, проектировал большую часть экспериментального оборудования. Расчетная модель ФХР и способы ее проверки были полностью разработаны автором.

Апробация работы

Основные положения работы докладывались на следующих конференциях: Международный симпозиум по радиационной плазмодинамике (РПД-2012), XL Международная (звенигородская) конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (2013), XLIII международная конференция XIII международная конференция молодых ученых «Информационные технологии в науке, образовании, телекоммуникации и бизнесе IT + S&E`» (2014), XLII Международная (звенигородская) конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (2015), XLIV международная конференция «Информационные технологии и технологии управления в промышленности, науке и образовании IT + S&E`15`» (2015), «Информационные технологии в системах автоматизации технологических процессов, связи и приборостроении» (2015).

Публикации

По теме диссертации опубликовано четыре работы в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, журнал «Химия высоких энергий» также входит в международные системы цитирования Web of Science и Scopus, а журнал «Безопасность в техносфере» входит в Russian Science Citation Index. Получено два патента: один на изобретение, второй на полезную модель, также подана заявка на получение еще одного патента на изобретение. Опубликовано семь тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и четырех приложений (акты внедрения результатов), изложена на 155 страницах, включает 72 рисунка, 10 таблиц и список литературы с общим числом ссылок 124.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и цель исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1.

Глава посвящена анализу существующих методов деструкции органических веществ и их соединений в техногенных сточных водах. Особое внимание уделяется комплексонам и металлоорганическим комплексам в жидких радиоактивных отходах: рассматриваются как применяемые на практике, так и вновь разрабатываемые технологии их разрушения.

На текущий момент наиболее эффективным способом обработки сточных вод, содержащих органические загрязнители, являются комбинированные

окислительные процессы – совместное применение УФ излучения и дополнительного окислителя, приводящего к генерации гидроксильных радикалов.

Изучены процессы и устройства генерации УФ излучения. На основе данных об их характеристиках (спектр излучения, КПД и т.п.) определены наиболее перспективные из них.

Описаны методики моделирования формы течения жидкости в оборудовании для обработки сточных вод. Рассмотрены способы численного моделирования жидких сред. Выбран ряд моделей, использование которых целесообразно для определения конструкции ФХР.

Глава 2

В главе описывается расчетная модель ФХР на основе источника высокоинтенсивного излучения сплошного спектра.

Модель состоит из нескольких модулей: модуль расчета формы течения, модуль расчета траектории загрязнителя, модуль расчета излучательных характеристик, модуль фотометрического расчета. В результате расчета определяется доза, набираемая частицами загрязнителя (Рис. 1).

Предлагаемый расчет позволяет выбирать более эффективную конструкцию ФХР. Оптимальная конструкция экспериментально сравнивается с базовой, т.е. максимально упрощенной конструкцией.

Излучательные характеристики плазмы рассчитываются по хорошо зарекомендовавшим себя зависимостям из физики газового разряда. В качестве входящих параметров используются тип лампы, разрядное напряжение и емкость конденсаторной батареи.

Вкратце алгоритм расчета был следующим. Сначала на основании заданных параметров путем решения электротехнического уравнения контура с нелинейным элементом осуществлялся расчет разрядного контура, который позволял по полученному значению плотности тока j , А/м² определить по эмпирической зависимости (1) температуру плазмы:

$$T = 3.5 \cdot 10^3 \left(\frac{S}{P_0} \right)^{1/16} \cdot j^{1/4} \quad (1)$$

где S – площадь сечения лампы, мм², P_0 , торр – начальное давление в лампе.

Так как плазма в лампе является квазиравновесной на большей части импульса, то степень ее ионизации α определялась уравнением Саха.

Расчёт эмиссионных спектров ламп требовал данных о спектральных коэффициентах поглощения ксеноновой плазмы, которые определялись по зависимости, предложенной Биберманом-Норманом-Андреевым.

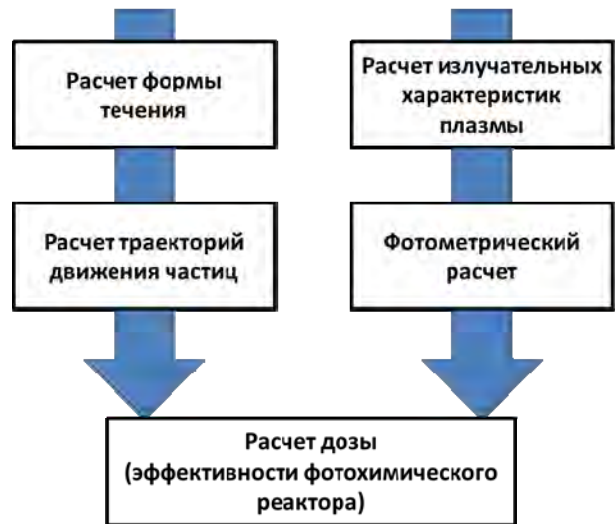


Рисунок 1.
Схема расчетной модели

Собственно спектральный поток трубчатой ксеноновой лампы с площадью боковой поверхности $S_0 = \pi \cdot d \cdot l$, с учетом поглощения ($K_{\text{лот}}$) и отражения ($K_{\text{лпроп}}$) определялся:

$$P_\lambda = K_{\text{лот}} \cdot K_{\text{лпроп}} \frac{11,9 \cdot 10^{-15}}{\lambda^5} \cdot \frac{w \cdot S_0}{\left(\frac{144 \cdot 10^6}{T^4}\right) - 1} \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot K_\lambda \cdot d}) \quad (2)$$

Фотометрический расчет проводится численным моделированием излучения в поглощающей среде с учетом отражения и рассеивания. В качестве граничных условий применяются результаты расчета излучательных характеристик, геометрия ФХР и показатель поглощения воды. Результатом расчета является поле излучения в каждой точке ФХР.

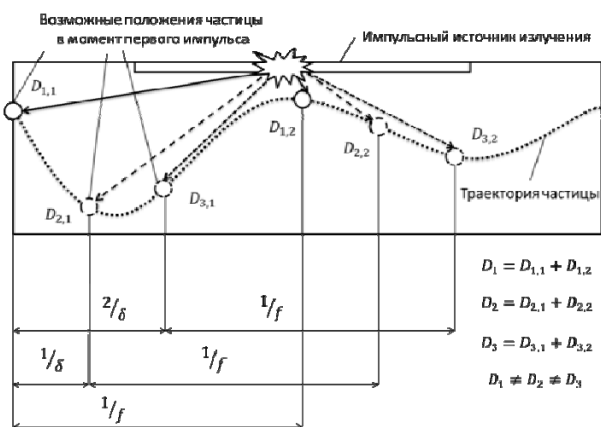


Рисунок 2.

Схема расчета воздействия импульсного источника на частицу загрязнителя

Особенностью используемого источника излучения является то, что частица облучается практически мгновенно и лишь в течение нескольких временных шагов, в остальное время никакого воздействия не оказывается. Ввиду крайне малого времени вспышки лампы τ по сравнению со временем пребывания частицы в реакторе принимаем ее за мгновенный процесс. Шаг по времени при расчете траекторий частиц выбирается в δ раз меньше времени между импульсами f^{-1} с. Затем расчет дозы проводится δ раз, в первом расчете частица начинает облучаться с точки входа в реактор, далее каждый раз начальный момент времени смещается на $(\delta f)^{-1}$ с (рис.2).

Вторым принципиальным отличием импульсных источников излучения от ртутных ламп низкого давления является спектр излучения. Учет спектральных характеристик может повысить точность расчета. Спектральные характеристики среды могут быть заданы непосредственно в системах численного моделирования. Тогда поле падающего излучения $G(x, y)$ будет рассчитываться для набора длин волн λ_n . Учет спектра поглощения загрязнителя выполняется посредством введения весовой функции $J(\lambda_n)$, которая формируется на основе уравнения $\sum J(\lambda_n) = 1$

Тогда доза, набираемая каждой частицей D_k , равна:

$$D_k = \min \left\{ \sum_{j=0}^{\text{ceil}(f \cdot \tau)} \sum_n J(\lambda_n) G \left[x \left(\frac{t}{f} + \frac{k}{\delta f} \right), y \left(\frac{t}{f} + \frac{k}{\delta f} \right), \lambda_n \right] \cdot \tau \right\}, k = 0.. \delta \quad (3)$$

Предложенная методика несколько занижает эффективность ФХР, т.к. во всех расчетах используются минимальные значения величин, а не средние. Однако это позволяет утверждать, что эффективность разработанного ФХР не будет ниже расчетного.

Эффективность реактора η_r определяется из соотношения количества частиц $N_{д.}$ получивших дозу, превышавшую необходимую для их разложения к общему числу частиц:

$$\eta_r = \frac{N_{д.}}{N} \quad (4)$$

На основании расчета предложена оптимальная конфигурация геометрии ФХР, которая затем была экспериментально сравнена с базовой конструкцией (рис. 3).

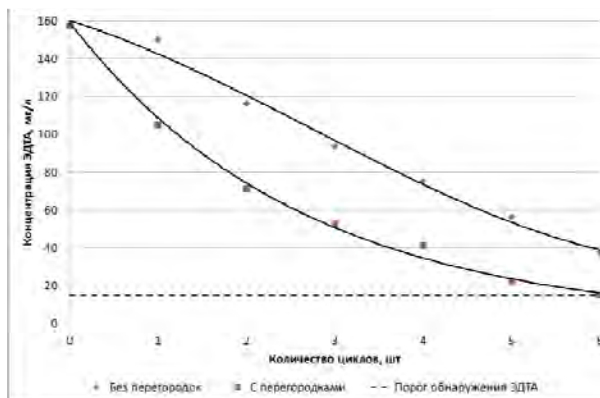


Рисунок 3.

Сравнение конструкций фотохимических реакторов

Глава 3

Глава посвящена описанию экспериментальных исследований. Рассматриваются две группы загрязнителя: металлоорганические комплексы и комплексоны в ЖРО и высокомолекулярные соединения в сточных водах фармакологического производства.

Раздел 3.1. Экспериментальные исследования процессов деструкции металлоорганических комплексов и комплексонов в ЖРО.

В разделе экспериментально исследуется возможность применения комбинированного окислительного процесса для деструкции металлоорганических комплексов и комплексонов в ЖРО.

Сравнение эффективности импульсной ксеноновой лампы и ртутной лампы низкого давления.

Ртутная лампа является в настоящий момент наиболее применяемым и, соответственно, наиболее изученным источником УФ излучения и, исходя из данных главы 1, может также быть использована в системах обработки ЖРО.

При проведении экспериментов было обнаружено, что при облучении ксеноновой лампой, скорость разложения как ЭДТА, так и ее комплекса с кобальтом существенно выше, чем при разложении ртутной лампой. Эффективные константы реакций приведены в таблице 1.

Таблица 1 Эффективные константы реакций

Вещество	Ртутная лампа		Ксеноновая лампа	
	$K_{H_2O_2}$, 1/мин	$K_{ЭДТА}$, 1/мин	$K_{H_2O_2}$, 1/мин	$K_{ЭДТА}$, 1/мин
H_2O_2	0,0281	-	0,0497	-
ЭДТА	-	0,0026	-	0,0302
ЭДТА+ H_2O_2	0,0071	0,0211	0,0144	0,0524
ЭДТА-Со	-	0,0002	-	0,0045
ЭДТА-Со+ H_2O_2	0,0019	0,0274	0,0041	0,0445

Механизм разложения ЭДТА под действием высокоинтенсивного излучения сплошного спектра

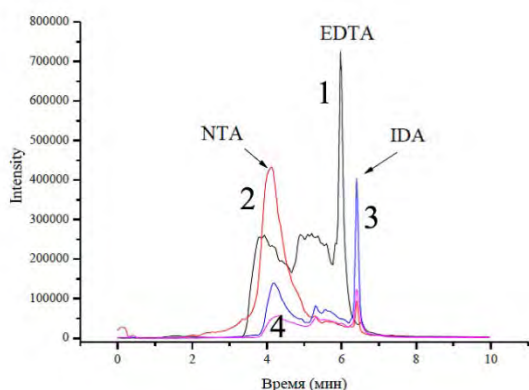


Рисунок 4. Хроматограмма продуктов деструкции водного раствора после облучения.

Целью данных экспериментов была проверка механизма разложения ЭДТА. На рисунке 4 представлена хроматограмма продуктов деструкции водного раствора, содержащего ЭДТА (15 мг/л), H_2O_2 (3000 мг/л) и NaNO_3 (4000 мг/л) после облучения. Видно, что при облучении раствора с энергией УФ облучения $0,3 \text{ Дж/см}^3$, ЭДТА (кривая 1) исчезает, происходит практически полная его деструкция, появляются продукты деструкции, а именно нитрилотриуксусная кислота (NTA) – кривая 2 - и иминодиуксусная кислоты (IDA). Дальнейшее воздействие УФ облучения (энергия УФ облучения $0,6 \text{ Дж/см}^3$ - кривая 3) увеличивает количество IDA и снижает NTA. При дальнейшем облучении с энергией до 3 Дж/см^3 (кривая 4) начинается полная минерализация ЭДТА, концентрация IDA и NTA снижается.

Оценка влияния экранирующих веществ на энергозатраты для полной минерализации ЭДТА

Задача фотодеструкции ЭДТА усложняется тем, что обычно в ЖРО присутствует NaNO_3 в концентрациях порядка 3-5 г/л, который поглощает значительную часть УФ излучения в области спектра 200 – 300 нм, чем существенно затрудняет окисление органических соединений.

В экспериментах использовались растворы, содержащие ЭДТА с начальной концентрацией 0,1 мг/л и пероксид с начальной концентрацией 1 г/л, однако к растворам №2 был добавлен NaNO_3 с начальной концентрацией 4 г/л.

Добавка в водный раствор ЭДТА азотнокислого натрия (NaNO_3) с концентрацией 4 г/л требует увеличения приблизительно в три раза затрат энергии УФ облучения, необходимой для деструкции ЭДТА (рис. 5)

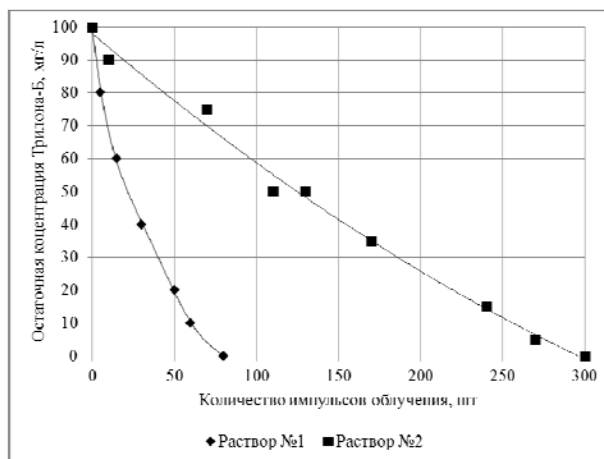


Рисунок 5. Зависимость остаточной концентрации ЭДТА от количества импульсов облучения

Влияние температуры на фотодеструкцию ЭДТА

Данная серия экспериментов была призвана установить степень влияния нагрева водных растворов на процесс окисления. Фотодеструкция водного раствора ЭДТА (10 мг/л) проводилась в присутствии пероксида водорода (2 мг/л), облучаемого при температуре 20, 40 и 70 градусов Цельсия.

Результаты позволили сделать вывод, что непосредственно на разрушение ЭДТА температура влияет слабо, однако она оказывает заметное действие на

распад продуктов ЭДТА, чем снижает дозу УФ излучения, необходимую для полной минерализации.

Оценка влияния УФ облучения на степень осаждения радионуклида ^{60}Co .

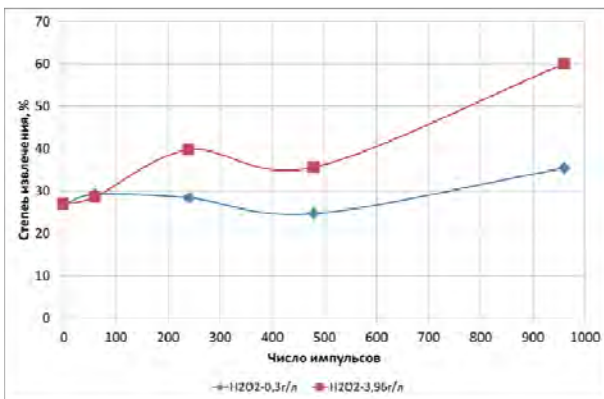


Рисунок 6. Зависимость степени соосаждения ^{60}Co с осадком гидроксида железа от количества импульсов УФ-лампы

Полученные результаты показывают, что степень соосаждения ^{60}Co с осадком гидроксида железа при начальной концентрации пероксида водорода 0,3 г/л слабо зависит от дозы УФ облучения. При начальной концентрации пероксида водорода 3,96 г/л наблюдается увеличение степени соосаждения ^{60}Co в процессе облучения, и эта величина достигает 60%.

Снижение степени извлечения ^{60}Co при увеличении дозы в середине эксперимента связано с тем, что в это время ЭДТА уже разрушена, и в растворе наблюдается увеличение концентраций ИДА, которая, в свою очередь, начинает связывать кобальт. После чего начинается уже полная минерализация продуктов ЭДТА. Эксперимент показывает, что для практического применения необходимо проводить полную деструкцию ЭДТА, а в экспериментах на реальных растворах требуется оценивать степень соосаждения кобальта.

Деструкция металлоорганических комплексов и комплексонов в УФ-О₃ процессе

В ряде случаев (например, на КоАЭС) система озонирования уже существует на предприятии, в связи с чем были поставлены эксперименты по деструкции комплекса Со-ЭДТА процессом УФ-О₃. Проводилось сравнение озонирования с комбинированным фотоокислительным процессом для двух типов комплексонов ЭДТА (Трилон-Б) и щавелевой кислоты.

Эффективность фотоокислительного разрушения комплекса Со+ЭДТА составляет более 99% после 4 циклов обработки. Эффективность озонолитиза несколько меньше: около 95% после 6 циклов.

Можно видеть (рис.7), что разрушение щавелевой кислоты при УФ-облучении и окислении озоном идет крайне медленно. При использовании комбинированной обработки скорость реакции разложения щавелевой кислоты значительно ускоряется, и остаточная концентрация составляет 0,2% после четырех циклов обработки. То есть, фотоокислительный процесс разложения щавелевой кислоты эффективнее окислительного в 25 раз.

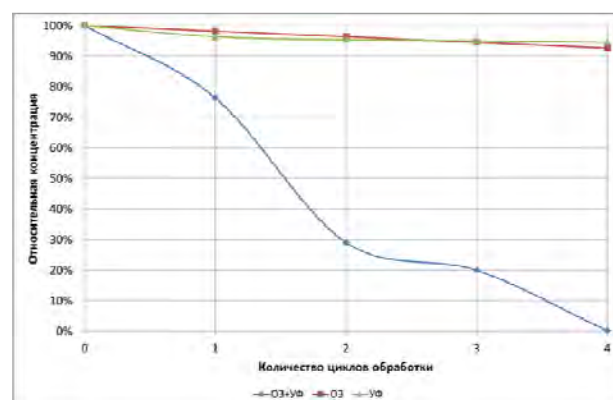


Рисунок 7. Разложение щавелевой кислоты

Таким образом, применение фотоокислительного процесса имеет существенное преимущество по сравнению с озонлизом.

Деструкция металлоорганических комплексов и комплексонов УФ-Н₂O₂ процессом

При высоких концентрациях ЭДТА ~120 мг/л (рис. 8 - Опыт 2) при наличии экранирующих веществ его разрушение носит линейный характер, что подтверждают результаты, полученные ранее.

При концентрациях, близких к реальным (ЭДТА ~7 мг/л), процесс носит следующий характер: в случае отсутствия экрана (рис. 8 - Опыт 3) большая часть ЭДТА за первый цикл разрушается и затем начинается процесс полной минерализации продуктов; при экранировании (NaNO₃ ~4000 мг/л) процесс, по сути, аналогичен, однако замедлен по времени.

Испытания технологии комбинированной фотодеструкции на реальных растворах

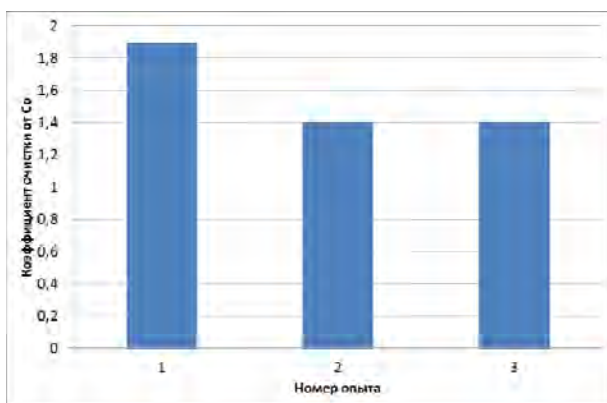


Рисунок 9.
Коэффициент очистки от ⁶⁰Co на ступени с УФ обработкой

Были проведены несколько групп опытов с различными условиями (в основном варьировались химические реагенты), и в ряде опытов раствор обрабатывался совместно УФ излучением и ультразвуком. На рис. 9 приведен коэффициент очистки от ⁶⁰Co в трех различных опытах: Опыт 1 отличался от Опыта 2 наличием УФ обработки; Опыт 2 отличался от Опыта 3 набором применяемых реагентов. Представленные на Рисунок 9 результаты показывают, что очистка продукта 609 от радионуклида ⁶⁰Co проходит наиболее эффективно при проведении УФ обработки раствора.

Раздел 3.2. Экспериментальные исследования процессов деструкции высокомолекулярных соединений в сточных водах фармакологического производства

В разделе экспериментально исследуется возможность решения задачи очистки сточных вод фармакологического производства, загрязненных высокомолекулярными органическими соединениями, на примере гемоглобина.

Возможные концентрации высокомолекулярных соединений в воде могут составлять единицы грамма на литр. Оптическая плотность подобных растворов

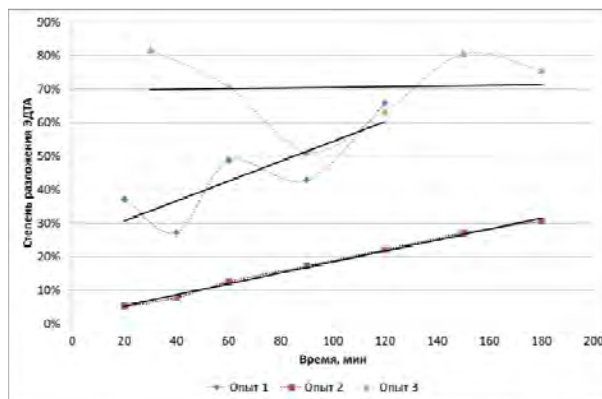


Рисунок 8. *Результаты экспериментов по разложению ЭДТА*

огромна, что полностью исключает применение любых методов, имеющих в своей основе фотоокисление, и требует использование сначала физико-химических процессов – коагуляции и фильтрации, а затем после снижения оптической плотности уже возможно применение УФ излучения.

Физико-химические процессы

Для удобства контроля концентрации загрязнителя был выбран показатель «Химическое потребление кислорода» (ХПК), который в случае отсутствия в воде прочих способных к окислению соединений однозначно характеризует концентрацию.

Было показано, что оптимум pH раствора для коагуляции гемоглобина находится в диапазоне 6,5 – 8,0. Возможно, в этом диапазоне находится изоэлектрическая точка гемоглобина, т.е. показатель pH, при котором молекула не несёт электрического заряда.

На рис. 10 представлена зависимость остаточного ХПК растворов гемоглобина от концентрации солей Fe(III) и Al(III). Можно видеть, что соли алюминия неэффективны в процессе осаждения гемоглобина из растворов. Даже при их концентрации 500 мг/л остаточное ХПК снижается лишь в 2,3 раза.

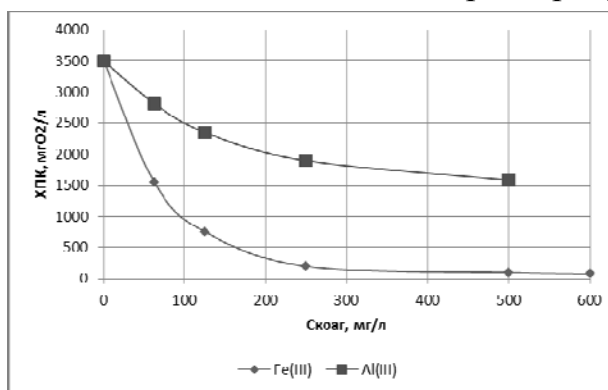


Рисунок 10.

Зависимость ХПК от концентрации Fe(III) и Al(III)

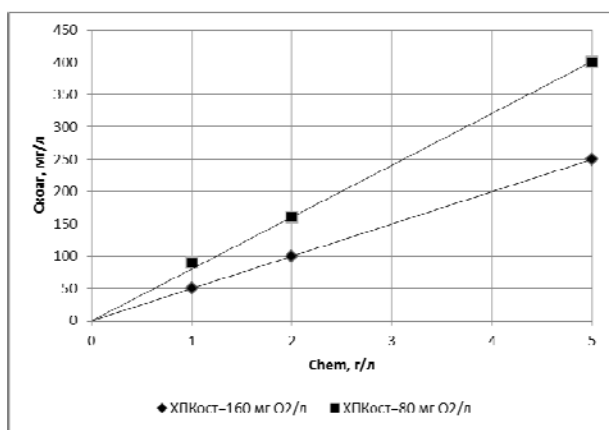


Рисунок 11. Зависимость дозы Fe(III) от исходной концентрации гемоглобина, необходимой для снижения концентрации

значения ХПК, прямо пропорционально зависит от начальной концентрации гемоглобина в растворе: с уменьшением концентрации гемоглобина пропорционально уменьшается доза коагулянта, необходимая для его удаления.

Таким образом, оптимальная концентрация коагулянта, необходимая для осаждения из раствора гемоглобина, при оптимальном значении показателя pH=7.0 с концентрацией 5 г/л составляет 250 – 500 мг/л или 5 – 10% от исходной концентрации гемоглобина.

Из приведенных данных (рис. 10) видно, что наилучшие условия осаждения гемоглобина достигаются при концентрации коагулянта Fe(III), примерно 500 мг/л. Дальнейшее увеличение концентрации не приводит к заметному улучшению коагуляции. При снижении концентрации коагулянта Fe(III) ниже 250 мг/л остаточное ХПК раствора резко возрастает.

Полученные результаты (рис. 11) показывают, что доза коагулянта Fe(III), необходимая для получения заданного

Комбинированный фотоокислительный процесс

На рис. 12 представлена зависимость изменения остаточного ХПК при начальной концентрации гемоглобина 1,0 и 0,5 г/л в фотохимическом процессе при исходной концентрации перекиси водорода ~0,42 г/л. Видно, что даже при этих сравнительно небольших относительных концентрациях пероксида водорода процесс фотохимической очистки протекает весьма эффективно: уже при удельных энергетических дозах $E \leq 1,5$ кВт час/м³ наблюдается снижение ХПК приблизительно в 2 раза. При этом существенно, что концентрация пероксида в обработанном растворе снижается весьма незначительно, меньше чем на 10%. Тот факт, что пероксид водорода в фотохимическом процессе расходуется незначительно, подтверждают и другие эксперименты, проведенные в широком диапазоне изменения относительных и абсолютных концентраций H₂O₂.

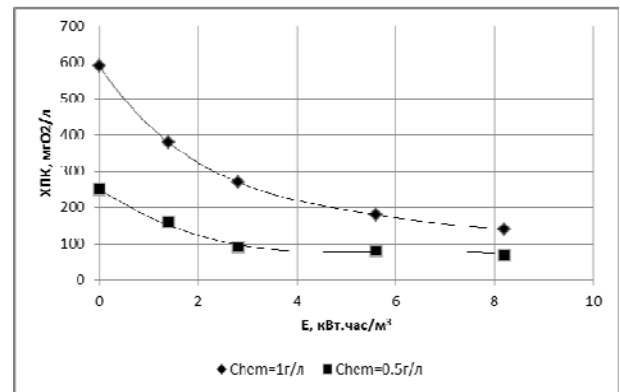


Рисунок 12. Зависимость снижения ХПК от энергетической дозы облучения.

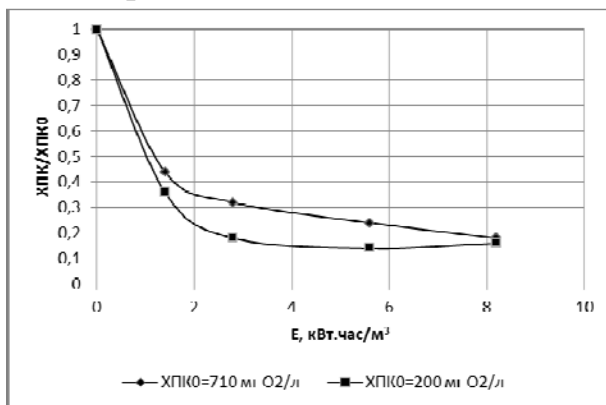


Рисунок 13. Зависимость относительного снижения ХПК от энергетической дозы облучения.

На рис. 13 приведена зависимость относительного снижения ХПК от энергетической дозы облучения для двух значений исходного ХПК в растворе 200 и 710 мгО₂/л.

Видно, что после энергетической дозы облучения ~1,5 кВт.час/м³ эффективность фотохимической очистки составляет 60...70%, а при дозе ~3 кВт час/м³ повышается до 70...85%. Дальнейшее увеличение дозы приводит к снижению темпа роста эффективности очистки. Эффективность очистки в этом интервале удельных энергозатрат достаточно слабо зависит от исходного значения ХПК раствора.

Глава 4

Данная глава посвящена краткому описанию практических реализаций, проведенных в данной работе исследований. Описана технологическая схема очистки сточных вод фармакологического производства и фотоокислительный модуль для комплекса переработки жидких радиоактивных отходов.

Предложенная технологическая схема рассчитана на работу в автоматическом режиме со следующими технологическими параметрами: объем стоков до 50 м³/сутки, максимальная концентрация загрязнителя 5 г/л, максимальный залповый сброс 6 м³. Сначала раствор обрабатывается реагентами, полученный осадок отфильтровывается, затем следует обработка УФ излучением с целью снижения концентрации загрязнителя до уровня, допускающего сброс в канализацию, а также для обеззараживания сбрасываемой воды.

С использованием результатов, полученных в данной работе, по заказу предприятия, входящего в ГК «Росатом» – АО «Красная звезда», было изготовлено оборудование, предназначенное для окисления органической составляющей ЖРО при воздействии на них импульсным УФ излучением сплошного спектра, в диапазоне длин волн 190-300 нм.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ современных методов и технических средств очистки жидких техногенных отходов, сильно загрязненных высокотоксичными и химически стойкими органическими соединениями. Показана перспективность применения для очистки таких отходов комбинированных фотоокислительных технологий деструкции органических соединений, осуществляемых с использованием источников УФ излучения в сочетании с экологически чистыми окислителями. Применительно к решению данной задачи обоснованы преимущества использования высокоинтенсивных импульсных источников сплошного спектра по сравнению с традиционно применяемыми источниками УФ излучения, такими, как ртутные лампы низкого и среднего давления, эксимерные лампы и светодиоды.

2. Впервые разработана расчетная модель основного технического средства новых технологий - фотохимического реактора с импульсным источником высокоинтенсивного излучения сплошного спектра, - учитывающая в комплексе гидродинамику течения жидких сред, пространственные и спектральные характеристики поля излучения, импульсный характер энергетического воздействия и адсорбционные свойства загрязнителя. Разработанная модель позволяет осуществлять разработку внутренней геометрии ФХР, определение типа источника излучения и его режимных параметров, значительно сокращая объем необходимых экспериментальных и технологических исследований. Проверка расчетной модели проведена путем экспериментального сравнения эффективности двух типов конструкции ФХР с использованием в качестве загрязнителя широко применяемого на практике комплексона - ЭДГА.

3. На основе разработанной модели проведен выбор конструкции ФХР с целью повышения энергетической эффективности разрушения комплексонов и металлоорганических комплексов, содержащихся в ЖРО. Критерием эффективности являлась максимизация минимальной дозы, набираемой частицей загрязнителя при прохождении активной зоны ФХР. Для заданного расхода жидкости, типа и концентрации загрязнителя расчетным путем определены оптимальные геометрические размеры реактора, количество, форма и расположение дефлекторов потока, тип импульсной ксеноновой лампы и энергетический режим ее питания. Экспериментально показано, что разработка конструкции ФХР на основе предложенной расчетной модели повышает его энергетическую эффективность на десятки процентов.

4. В результате выполненных многофакторных экспериментальных исследований, в том числе проведенных и на реальных промышленных стоках, впервые показана высокая эффективность комбинированных фотоокислительных методов с использованием импульсного высокоинтенсивного УФ излучения

сплошного спектра ($УФ+O_3$ и $УФ+H_2O_2$) в процессах деструкции металлоорганических комплексов и комплексонов при очистке жидких радиоактивных отходов. По эффективности предложенные методы значительно превосходят существующие окислительные технологии, основанные на использовании озона. Экспериментально установлено, что применение импульсных комбинированных фотоокислительных технологий повышает скорость разрушения наиболее распространенных комплексонов - ЭДТА - на 25 - 30%, щавелевой кислоты - в 25 раз.

5. Экспериментально исследована новая технология очистки сточных вод от высокомолекулярных органических соединений белковой природы, основанная на использовании традиционных реагентных методов, фильтрации и комбинированного фотоокислительного процесса деструкции загрязнений под действием высокоинтенсивного импульсного оптического излучения сплошного спектра в присутствии перекиси водорода. На примере водного раствора гемоглобина определены оптимальные границы применимости каждого метода и показана возможность эффективной фотоокислительной деструкции белка, сопровождающейся значительным снижением химического потребления кислорода и сухого остатка.

6. На основе проведенных исследований предложена новая технологическая схема очистки сточных вод с высокой концентрацией органических загрязнений для применения на современных биохимических и фармацевтических производствах.

Результаты проведенных исследований явились основой для проектирования и изготовления по заказу АО "Красная Звезда" опытно-промышленного технологического оборудования (фотоокислительного модуля) для Нововоронежской АЭС, предназначенного для окисления органической составляющей ЖРО. Оборудование поставлено заказчику. Планируемый срок ввода в эксплуатацию – 2016 - 2017 г.г.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи:

1. Камруков А.С., **Новиков Д.О.** Современные окислительные и фотоокислительные методы разрушения комплексонов в жидких радиоактивных отходах. // Безопасность в техносфере. 2015. Т. 4. № 1. С. 68-83
2. **Новиков Д.О.**, Камруков А.С., Козлов Н.П. и др. Фотоокислительное разложение оксалат-ионов концентрированным озоном с использованием высокоинтенсивного импульсного УФ-излучения сплошного спектра. // Химия высоких энергий 2014. т.48, №6, С.500-501
3. Камруков А.С., Козлов Н.П., **Новиков Д.О.**, и др. Экспериментальные исследования деструкции этилендиаминтетрауксусной кислоты в водных растворах с высокой концентрацией азотнокислого натрия при воздействии импульсного широкополосного ультрафиолетового излучения. // Наука и образование: электронное научно-техническое издание. 2013. № 6. С. 71-80.
4. Камруков А.С., Козлов Н.П., **Новиков Д.О.**, Селиверстов А.Ф. Новая технологическая схема очистки сточных вод с высокой концентрацией

органических загрязнителей. // Безопасность в техносфере. 2013. Т. 2. № 5 (44). С. 35-41.

Патенты и заявки:

1. Яловик М.С., Козлов Н.П., Камруков А.С., **Новиков Д.О.**, Архипов В.П. Устройство для очистки жидких радиоактивных отходов (№ 127507), 2013:
2. Яловик М.С., Чечельницкий Г.М., Камруков А.С., Калашников В.Г., Селиверстов А.Ф., Трофимова М.О., Малков К.И., Матвеев А.В., Шашковский С.Г., **Новиков Д.О.**, Козлов Н.П., Архипов В.П., Лагунова Ю.О., Ершов Б.Г., Басиев А.Г., Аржаткин В.Г., Константинов В.Е. Способ очистки жидких радиоактивных отходов (№ 2560837), 2015
3. Козлов Н.П., Камруков А.С., **Новиков Д.О.**, Малков К.И., Архипов В.П. Устройство для окислительной деструкции металлоорганических комплексов жидких радиоактивных отходов (заявка № 2015147017), 2015

Конференции:

1. **Новиков Д.О.** Численное моделирование течения жидкости в различных конструкциях фотохимических реакторов для УФ-обеззараживания // Международный симпозиум по радиационной плазмодинамике (РПД-2012), Звенигород, 2012
2. Камруков А.С., Козлов Н.П., **Новиков Д.О.**, Яловик М.С. Фотоокислительная деструкция ЭДТА в водных растворах с высоким содержанием азотнокислого натрия // Международный симпозиум по радиационной плазмодинамике (РПД-2012), Звенигород, 2012
3. Камруков А.С., Козлов Н.П., **Новиков Д.О.**, Яловик М.С. Фотоокислительная деструкция ЭДТА в водных растворах импульсным УФ излучением сплошного спектра. // XL Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, Звенигород, 2013
4. **Новиков Д.О.**, Горбунов В.Г., Малков К.И. Численное моделирование и экспериментальные исследования фотохимических реакторов для УФ обработки сточных вод // XLIII Международная конференция XIII Международная конференция молодых ученых Информационные технологии в науке, образовании, телекоммуникации и бизнесе IT + S&E, Гурзуф, 2014
5. Камруков А.С., Козлов Н.П. **Новиков Д.О.**, и др. Комбинированный плазменно-оптический метод разрушения комплексов, содержащихся в ЖРО. // XLII Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, Звенигород, 2015
6. **Новиков Д.О.**, Желаев И.А., Шашковский С.Г. и др. Методика расчета импульсного источника излучения для обработки ЖРО. // XLIV Международная конференция информационные технологии и технологии управления в промышленности, науке и образовании IT+S&E`15, Гурзуф, 2015
7. **Новиков Д.О.** Расчетно-теоретическая модель фотохимического реактора с импульсным источником излучения сплошного спектра // Информационные технологии в системах автоматизации технологических процессов, связи и приборостроении, Черногоровка, 2015