

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Э. БАУМАНА»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.т.н., доцент А.С. Камруков

Москва 2015

Оглавление

Перечень используемых сокращений	6
Введение.....	7
1. Аналитический обзор и выбор направления исследований – современные методы и устройства очистки сточных вод техногенного характера	15
1.1. Органические соединения в составе жидких отходов техногенного характера.....	16
1.1.1. Металлоорганические комплексы и комплексоны в ЖРО.	16
1.1.2. Методы удаления комплексов и комплексонов из ЖРО....	18
1.1.3. Комбинированные окислительные процессы с использованием УФ излучения	24
1.1.4. Современный опыт применения АОР для деструкции высокотоксичных органических соединений	26
1.1.5. Физические процессы и устройства генерации УФ излучения	29
1.1.6. Тлеющий разряд (ртутные лампы низкого давления)	30
1.1.7. Дуговой разряд (ртутные лампы среднего давления).....	31
1.1.8. Барьерный разряд (эксимерные лампы).	32
1.1.9. Электронно-дырочный переход (светодиоды)	34
1.1.10. Импульсный дуговой разряд (импульсные ксеноновые лампы)	35
1.2. Математическое моделирование гидродинамических процессов в устройствах обработки жидких отходов.....	37
1.2.1. Моделирование турбулентного течения потока обрабатываемой жидкости.....	37

1.2.2. Моделирование движения частиц загрязнителя.....	43
1.3. Выводы по главе и постановка задач исследования.	44
2. Разработка расчетной модели фотохимического реактора на основе источника высокоинтенсивного излучения сплошного спектра.....	48
2.1. Общее описание модели.....	48
2.2. Обоснование выбора модели турбулентности для расчета фотохимического реактора	50
2.3. Выбор и обоснование конструкции фотохимического реактора на основе численного моделирования гидродинамических процессов	54
2.4. Расчет энергетических, термодинамических и яркостных характеристик излучения импульсной ксеноновой лампы.	58
2.4.1. Электротехнические характеристики разрядного контура	58
2.4.2. Переносные и термодинамические характеристики плазмы	61
2.4.3. Характеристики излучения ксеноновой плазмы	64
2.5. Расчет полей излучения широкополосного источника в поглощающей среде.....	67
2.5.1. Физические процессы взаимодействия излучения с поглощающей средой.	67
2.5.2. Уравнение переноса излучения, граничные условия и метод решения	69
2.6. Определение эффективности фотохимического реактора на основе результатов моделирования физических процессов.....	71
2.7. Экспериментальная проверка разработанной расчетной модели	75
2.8. Выводы по главе	79

3. Процессы взаимодействия высокоинтенсивных потоков импульсного оптического излучения сплошного спектра и органических соединений.....	80
3.1. Экспериментальные исследования процессов деструкции металлорганических комплексов и комплексонов в ЖРО	80
3.1.1. Конструкция и описание работы экспериментального оборудования.....	80
3.1.2. Определение основных характеристик процесса разрушения ЭДТА.....	87
3.1.3. Выбор окислителя для комбинированного окислительного процесса	104
3.1.4. Испытания технологии комбинированной фотодеструкции на реальных растворах.....	112
3.1.5. Обобщение полученных результатов и выводы по разделу	115
3.2. Экспериментальные исследования процессов деструкции высокомолекулярных соединений в сточных водах фармакологического производства	116
3.2.1. Конструкция и описание работы экспериментального оборудования, методики проведения исследований	117
3.2.2. Выбор физико-химических процессов очистки сточных вод от гемоглобина	120
3.2.3. Разработка комбинированного фотоокислительного процесса	125
3.2.4. Обобщение полученных результатов и выводы по разделу	129
3.3. Выводы по главе	130

4. Практическое применение импульсных комбинированных фотоокислительных деструкции органических соединений.....	131
4.1. Новая технологическая схема очистки сточных вод фармакологических производств	131
4.2. Опытно-промышленный фотоокислительный модуль для комплекса переработки жидких радиоактивных отходов	134
Заключение	136
Список литературы	139
Приложение 1	152
Приложение 2	153
Приложение 3	154
Приложение 4	155

Перечень используемых сокращений

АЭС – атомная электростанция
ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор
ЖРО – жидкие радиоактивные отходы
КПД – коэффициент полезного действия
РБМК – реактор большой мощности канальный
СПАВ - синтетические поверхностно-активные вещества
УФ – ультрафиолетовый
УЗ – ультразвуковой
ФХР – фотохимический реактор
ХПК – химическое потребление кислорода
ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота
AOP – Advanced Oxidation Processes
CFD - Computational Fluid Dynamics
DNS - Direct Numerical Simulation
EDC - Endocrine Disrupting Compounds
ESI - ElectroSpray Ionization
IDA - иминодиуксусная кислота
LES - Large Eddy Simulation
NP1EC - нонифенол монокарбоксилат
NTA - нитрилотриуксусная кислота
PhACs - Pharmaceutically Active Compounds
PCP - Personal Care Products
RANS - Reynolds-Averaged Navier-Stokes equations
SST - Shear Stress Transport
ТТ - толлитриазол

Введение

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 фотохимического реактора (ФХР).

2. Выбор геометрических и энергопотребительных 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, основанная на численном моделировании гидродинамики потока жидкости,

расчете спектрально-энергетических характеристик лампы и распространения излучения в поглощающей среде и позволяющая определять энергетические дозы, получаемые частицами загрязнителя при прохождении активной зоны реактора.

2. Конструкция ФХР, разработанная на основе предложенной расчетной модели и обладающая повышенной эффективностью, подтвержденной экспериментально показанным увеличением степени разрушения комплексона (этилендиаминтетрауксусной кислоты - ЭДТА) за один проход через устройство на ~35% 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;

- механизм разрушения комплексона (ЭДТА) в комбинированном (УФ+H₂O₂) процессе с применением высокоинтенсивного излучения сплошного спектра, демонстрирующий отсутствие 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;

- снижение в реальных ЖРО концентраций ¹³⁷Cs и ⁶⁰Co на максимальную величину при наличии в технологическом процессе их обработки облучения импульсными ксеноновыми лампами.

4. Совокупность результатов экспериментальных исследований фотоокислительной деструкции белок-содержащих стоков с высокой концентрацией загрязнителя (до 5 г/л) под действием высокоинтенсивного излучения сплошного спектра, позволившая определить основные режимные параметры (затраты электроэнергии, расходы и концентрации химических веществ) нового технологического процесса очистки сточных вод фармакологического производства.

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 выполненных исследований 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.46.44.90.12.1146 и № Н.46.43.90.13.1143); опытно-конструкторской работы «Разработка оборудования окисления органической составляющей жидких радиоактивных отходов (ЖРО)» по техническому заданию предприятия АО «Красная звезда», также входящей в ГК «Росатом»; 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).

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 (уникальный идентификатор проекта 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, а также проектировал большую часть экспериментального оборудования. Расчетная модель ФХР и способы ее проверки были полностью разработана 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 и 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 2 патента: один на изобретение, второй на полезную модель, также подана заявка на получение еще одного патента на полезную модель. Опубликованы семь тезисов докладов на российских и международных конференциях.

1. Аналитический обзор и выбор направления исследований – современные методы и устройства очистки сточных вод техногенного характера

Данная 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.

Показано, что на текущий момент наиболее эффективным способом обработки сточных вод, содержащих органические загрязнители, являются комбинированные окислительные процессы (AOP - Advanced Oxidation Processes) – совместное применение УФ излучения и дополнительного окислителя, приводящего к генерации гидроксильных радикалов. Приведена подборка особо токсичных веществ, для разложения которых данный метод уже применяется.

Изучены процессы и промышленное оборудование генерации УФ излучения на основе данных об их характеристиках (спектр излучения, КПД и т.п.). Для дальнейшего изучения 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 разработки конструкции фотохимических реакторов.

1.1. Органические соединения в составе жидких отходов техногенного характера

1.1.1. Металлоорганические комплексы и комплексоны в ЖРО

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) образуются на каждом этапе ядерного топливного цикла - от добычи урановых руд до переработки и захоронения отработанного ядерного топлива. ЖРО имеют максимальную опасность по причине их больших объемов и значительной активности, а также потенциальной возможности их неконтролируемого проникновения в окружающую среду.

К жидким радиоактивным отходам относятся не подлежащие дальнейшему использованию органические и неорганические жидкости, пульпы и шламы [1], в которых удельная активность радионуклидов более чем в 10 раз превышает значения уровней вмешательства при поступлении с водой, приведенных в приложении П-2 «Норм радиационной безопасности» [2].

ЖРО представляют собой жидкость (природную или обессоленную и умягченную воду), содержащую химические загрязнители и радионуклиды. Содержание органических и неорганических загрязнителей в ЖРО может составлять от единиц миллиграмм до сотен грамм (кубовые остатки) в литре [3].

Документами [1,2,4,5], на основе которых определяется возможность сброса очищенных ЖРО в окружающую среду, строго запрещается:

- сброс ЖРО в хозяйственно бытовую и ливневую канализации, водоемы, поглощающие ямы, колодцы, скважины, на поля орошения, поля фильтрации, в системы подземного орошения и на поверхность земли;
- сброс ЖРО в поверхностные и подземные водные объекты на водосборные площадки и на почву;

- смешивание радиоактивных и нерадиоактивных отходов, а также радиоактивных отходов разных категорий с целью снижения их уровня активности.

Также нормируется содержание органических и неорганических примесей в уже свободной от радионуклидов воде.

К основным источникам формирования ЖРО можно отнести протечки теплоносителя первого контура, воды бассейнов выдержки, дезактивационные растворы, слив вод спецпрачечных и душевых [6]. Для сбора жидкостей, попавших в результате протечек на пол во всех производственных помещениях АЭС, в которых данные протечки возможны, оборудована система трапов, представляющая собой систему трубопроводов и приемных баков. Жидкости, попадающие в трап, образуют вместе с другими отходами так называемую «трапную воду». Одновременно с этим протечки из контура загрязняют радионуклидами помещения и оборудование.

Загрязненные поверхности требуют их регулярной дезактивации. Дезактивации подлежат помещения, оборудование, одежда и персонал. Дезактивацию проводят специализированными растворами, которые после дезактивации представляют собой радиоактивные отходы.

Очевидно, что в результате дезактивационных процедур в ЖРО поступают значительные количества комплексонов, применяемых для смывки радиоактивных отходов, таких, как щавелевая кислота и этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА).

Суммарное содержание различных компонентов в смеси отходов составляет обычно для отечественных АЭС с реактором РБМК 2 г/л, а с реактором ВВЭР – до 5 г/л [8].

Очистка стандартными методами фильтрации существенно усложняется и затрудняется из-за присутствия в ЖРО больших количеств комплексонов (ЭДТА или щавелевой кислоты) [7]. Эти комплексоны

образуют очень устойчивые комплексы с радиоактивными ионами, в частности, ЭДТА с ^{60}Co (рис.1-1). Предварительное удаление упомянутых комплексонов могло бы существенно упростить дальнейшие процессы очистки ЖРО.

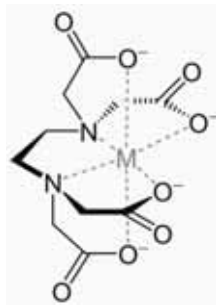


Рисунок 1-1
Структура комплекса иона металла и ЭДТА

Также большие концентрации органических веществ являются препятствием в работе выпарных аппаратов, поскольку при определенных концентрациях этих веществ в процессе концентрирования остатков происходит забивание змеевиков и выход оборудования из строя [8,9].

Вышесказанное делает задачу удаления сложных органических веществ из жидких радиоактивных отходов крайне актуальной задачей.

1.1.2. Методы удаления комплексов и комплексонов из ЖРО

Учитывая высокую устойчивость комплексов, в настоящее время наиболее эффективным методом удаления комплексонов и комплексов из ЖРО считается их окислительное разрушение [10]. Для этой цели были испытаны различные химические окислители: перманганат калия [11], озон [10], H_2O_2 [12], $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaClO , NaBrO [13], реагент Фентона [14]. Особое внимание уделено изучению фотохимического разрушения комплексонов [15]. Рассмотрим основные методы подробнее.

Окисление перманганатом калия

Перманганат калия, являясь достаточно сильным окислителем, находит свое применение в системах очистки вод от органических и токсических

примесей [16]. Были проведены исследования на Ленинградской и Калининской АЭС, показавшие значительное снижение активности кубовых остатков по ^{60}Co (~50%) [3].

Еще одна серия экспериментов, проведенная на объекте «Укрытие» (Чернобыльская АЭС), продемонстрировала снижение активности по ^{137}Cs на 25%, а по ^{90}Sr на 99,7% [11]. При этом было обнаружено оптимальное соотношение «органические вещества-перманганат калия» равное 1,5:1 при значении $\text{pH} = 1$. В работе [8] установлено, что более эффективна окислительная очистка пероксидом водорода с последующей обработкой перманганатом калия и ультрафильтрацией на мембране ПС-100. При этом снижена концентрация урана на 94–99 %, активность изотопов $^{238}, ^{239}, ^{240}\text{Pu}$ на 74–87 %, ^{241}Am на 94–95 %, ^{244}Cm на 90–95 %.

Существуют запатентованные решения по переработке ЖРО, в которых в качестве окислителя предлагается к применению перманганат калия, например [17].

Однако в процессе обработки в жидкости образуется большой объем осадка диоксида марганца (до 20% от начального объема кубового остатка) [13], что заметно снижает эффективность переработки, а также значительно увеличивает объем вторичных радиоактивных отходов [12, 18, 19]. Еще одним недостатком технологии является то, что даже при очень больших добавках KMnO_4 (до 70 г/л) полного окисления ЖРО не достигается [3].

Озонирование

Озон известен в качестве реагента, используемого в системах водоподготовки, уже более ста лет [20]. Окислительная деструкция озоном является одним из наиболее эффективных методов удаления оксалат-ионов и ЭДТА из водных сред [21], имеющих промышленное применение [22]. Кинетика потребления растворенного озона различными органическими соединениями рассмотрена в работах [23, 24]. Характеристика реакций

основных органических соединений с озоном является достаточно сложной задачей. Однако можно отметить некоторые общие тенденции [24, 25]: насыщенные алкильные соединения реагируют с озоном очень медленно, большинство хлорированных углеводородов и даже ненасыщенные углеводороды не реагируют напрямую с озоном (в этом случае необходимо косвенное взаимодействие с озоном через радикал $\cdot\text{OH}$), бензол окисляется озоном очень медленно, а полициклические углеводороды быстрее.

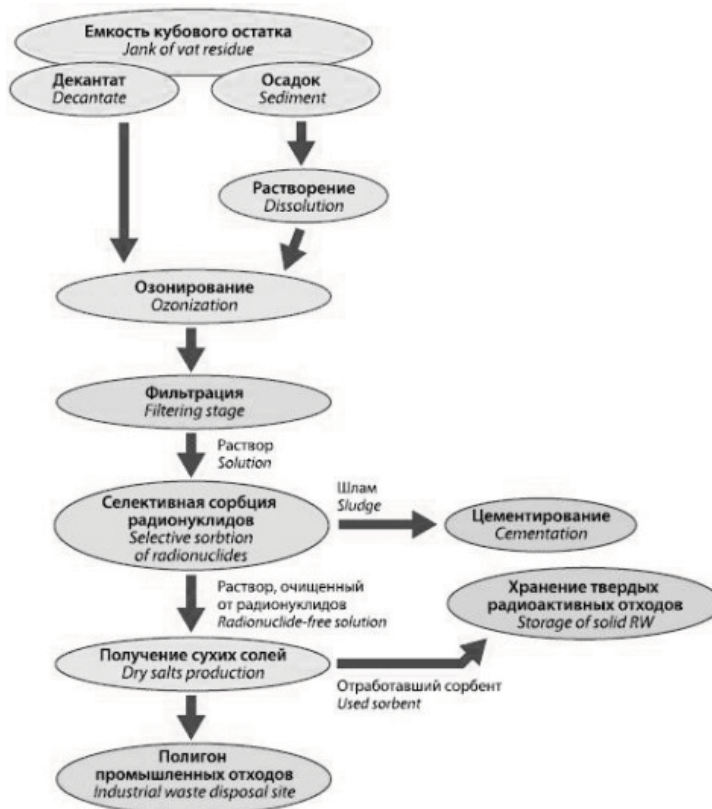


Рисунок 1-2

Принципиальная схема переработки кубовых остатков ЖРО на КоАЭС [22]

Технологии озонирования в настоящий момент уже применяются на объектах атомной промышленности. Исследования проводились на Курской, Калининской и Ленинградской АЭС, а также на Мангышлакском атомно-энергетическом комбинате (город Актау, Казахстан). Обнаружен оптимальный режим обработки ЖРО: значение рН должно составлять 12-13, температура обрабатываемого раствора - 60-80°C [12]. При этих условиях происходит практически полное разложение органических соединений и

образуется осадок гидроксидов переходных металлов, на котором сосаждаются радионуклиды ^{60}Co и ^{54}Mn [12, 26, 27]. На Кольской АЭС в 2006 году был построен комплекс, реализующий технологию озонирования (рис. 1-2). Результатом его промышленной эксплуатации стало сокращение объема радиоактивных отходов в 50 раз [22].

Однако, несмотря на неоспоримые достоинства [3], данный метод не лишен ряда существенных недостатков:

- озонирующее оборудование является крайне сложным и дорогим, требует установки в специальные помещения и высококвалифицированного обслуживания;
- озон слабо растворим в воде, требуется оборудование, позволяющее эффективно растворять озон в обрабатываемых растворах;
- озон токсичен;
- озон крайне пожаро- и взрывоопасен;
- получение озона является энергоемким процессом;
- процесс озонирования может занимать длительное время (до нескольких часов).

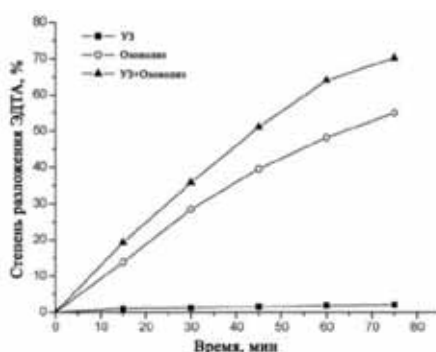


Рисунок 1-3

Разрушение ЭДТА (0.25 мМ) под действием озона, УЗ и их комбинации. (рН - 5.2; УЗ – 20 кГц, 150 Вт; ОЗ ~ 1 г/л) [28]

Также известен способ, позволяющий несколько повысить эффективность озонирования – обработка раствора ультразвуком [28]. В процессе чего происходит генерация, а затем разрушение кавитационных

пузырей, приводящих к образованию $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}$ и H_2O_2 [29], которые, в свою очередь, могут окислять органические соединения (рис. 1-3).

Окисление пероксидом водорода

Главным достоинством пероксида водорода является то, что он полностью способен разлагаться до кислорода и воды, не образуя какие-либо другие вещества, что превращает его в потенциально наиболее перспективный метод обработки ЖРО. Его использование в качестве окислителя имеет ряд преимуществ по сравнению с другими окислительными методами обработки воды: низкая стоимость; возможность хранения, не зависящая от температуры; неограниченная растворимость в воде; простота использования [30]. Однако применение пероксида водорода непосредственно в качестве окислителя малоэффективно [31] по причине того, что H_2O_2 является селективным окислителем, т.е. окисление целого ряда соединений происходит крайне медленно [32]. Для повышения эффективности предлагается использовать различные дополнительные методы, как химические, так и физические.

Например, ООО «Наука-технологии-производство» запатентовало способ переработки ЖРО с использованием дополнительного катализатора – гидропероксида титана [33]. Данный метод был применен на установке очистки кубовых остатков на Нововоронежской АЭС [34].

В ИХ ДВО РАН был разработан и в настоящий момент активно продвигается метод гидротермальной переработки ЖРО [35, 36, 37]. Суть его заключается в пропускании горячего раствора под высоким давлением через одноразовый каталитический реактор в присутствии пероксида водорода. В результате кристаллы радионуклида кобальта оседают в реакторе, а очищенная жидкость его покидает. К основным достоинствам этого метода относится исключение из процесса переработки стадии фильтрации радиоактивного шлама, а также высокая степень снижения объема ЖРО (до

300 раз). Недостатком является сложность оборудования и наличие в системе расходного элемента с ограниченным ресурсом, требующим утилизации как твердые радиоактивные отходы.

Известно [3] об экспериментах проводимых НИЦ «Курчатовский институт» по разрушению больших концентраций ЭДТА (400 мг/л) в щелочных растворах с высоким содержанием солей до 300 г/л при температуре 80°С с применением пероксида водорода, где в качестве катализатора использовался двухвалентный кобальт. Эффективность данной технологии не превышала 90%.

Фотоокисление

Фотохимические реакции проходят в результате воздействия излучения на химические вещества. Суть фотоокисления составляет перенос электрона от возбужденной молекулы донора D к невозбужденной молекуле акцептора A. Фотоокисление состоит из нескольких стадий и начинается с поглощения донором квантов света, которое приводит к переходу электрона с высшей занятой орбитали на низшую свободную орбиталь и образованию возбужденных частиц D*. В присутствии невозбужденных молекул A электрон переходит с высшей свободной орбитали донора D* на низшую свободную орбиталь акцептора A. В результате происходит окисление донора D*, энергетически невозможное для обычного переноса электрона с высшей занятой орбитали донора на низшую свободную орбиталь акцептора. При переносе электрона между D* и A образуются радикальные продукты D+* (D*) в том случае, если в качестве донора выступает нейтральная молекула D или анион D-, либо продукты нерадикальной природы D(D+), если донором электрона является анион-радикал D* или нейтральный радикал D.). [38]

Типичные энергии связи фрагментов органических молекул составляют от 390 (N–H) до 850 (C=N) кДж/М [39], что соответствует диапазону длин

волн от 140 до 320 нм. Видно, что энергия связи, как правило, совпадает с энергией фотонов в УФ части спектра. В частности, излучение с длиной волны менее 315 нм, способно провоцировать фотохимические реакции в органических веществах.

К ультрафиолетовому излучению согласно [40] относится излучение с длиной волн в диапазоне от 100 до 400 нм, которое в свою очередь разделяется на: вакуумный ультрафиолет (V-UV) от 100 до 200 нм; ультрафиолет С (UV-C) от 200 до 280 нм; ультрафиолет В (UV-B) от 280 до 315 нм и ультрафиолет А (UV-A) от 315 до 400 нм.

Напрямую фотоокисление для разрушения металлоорганических комплексов и комплексонатов не применяется ввиду его низкой эффективности [41] по причине разнообразного состава ЖРО [3] и широкой вариации их концентраций [7].

1.1.3. Комбинированные окислительные процессы с использованием УФ излучения

Наиболее перспективным методом разрушения представляется применение АОР-технологий. АОР – это применение окислителя (пероксида водорода и озона) и катализаторов в сочетании с активацией процесса УФ-излучением, ультразвуком и т.д. В этом случае в воде проходят реакции с образованием гидроксильного радикала $\text{HO}\cdot$ [42]. Гидроксильный радикал является сильнейшим окислителем [38] (табл. 1-1), с высокой скоростью реагирующим со всеми органическими веществами [41]. Константы реакций с участием гидроксильного радикала достигают значений $10^9 - 10^{11} \text{ л/м}\cdot\text{с}$ (для сравнения - у озона данные значения не превышают $10^3 \text{ л/м}\cdot\text{с}$ [43]).

Было показано [44], что при совместном действии химических реагентов и УФ облучения эффективность окислительного разложения ЭДТА значительно возрастает. При этом достигаются наилучшие результаты, сравнимые, а по ряду характеристик превышающие те, что дает другая

перспективная методика - фотокаталитическое окислительное разложение ЭДТА на диоксиде титана [14]. Для последнего наилучшие показатели получены при использовании наноразмерных частиц анатаза в качестве фотокатализатора [45].

Таблица 1-1
Окислительные потенциалы некоторых веществ [38]

Окислители	Окислительный потенциал (Вольт)	Относит. окслит. потенциал к ок. пот. хлора
Фтор	3.06	2.25
<u>Гидроксил радикал</u>	<u>2.80</u>	<u>2.05</u>
Атомный кислород	2.42	1.78
Озон	2.07	1.52
Пероксид водорода	1.77	1.30
Хлорноватистая кислота	1.49	1.10
Хлор	1.36	1.00
Бром	1.07	0.74
Диоксид хлора	0.95	0.69
Йод	0.5	0.37

Сравнительный анализ этих двух методик показал, что оба они приводят к 95% высвобождению кобальта в результате разрушения ЭДТА. Они обеспечивают также эффективную минерализацию органических соединений, причем УФ/Н₂О₂ процесс дает лучшие результаты в плане минерализации, а УФ/ТiО₂ более эффективно снижает содержание кобальта. Применение к реальным ЖРО УФ/Н₂О₂ процесса, вслед за которым была проведена адсорбция на ТiО₂ и фильтрация, привели к значительному увеличению фактора дезактивации [46]. В работе [44] также показано, что скорость деградации ЭДТА и характер образующихся продуктов при использовании УФ/ТiО₂ и УФ/Н₂О₂ процессов были аналогичны, при условии, что Н₂О₂ непрерывно добавлялась в течение УФ/Н₂О₂ процесса; при этом квантовая эффективность в УФ/Н₂О₂ процессе была 1,4%, что несколько больше, чем в случае фотокатализа - 0,9%. Кроме того, УФ/Н₂О₂-процесс оказался более эффективным в области кислых рН. Приведенные результаты

подтверждают перспективность УФ/Н₂О₂ процесса для обработки реальных ЖРО. Применение же АОР на основе использования озона приводит к проявлению всех недостатков озонирования указанных выше. Ниже приведен один из возможных механизмов окисления ЭДТА под действием комбинированного процесса с применением УФ излучения и пероксида водорода (рис. 1-4).

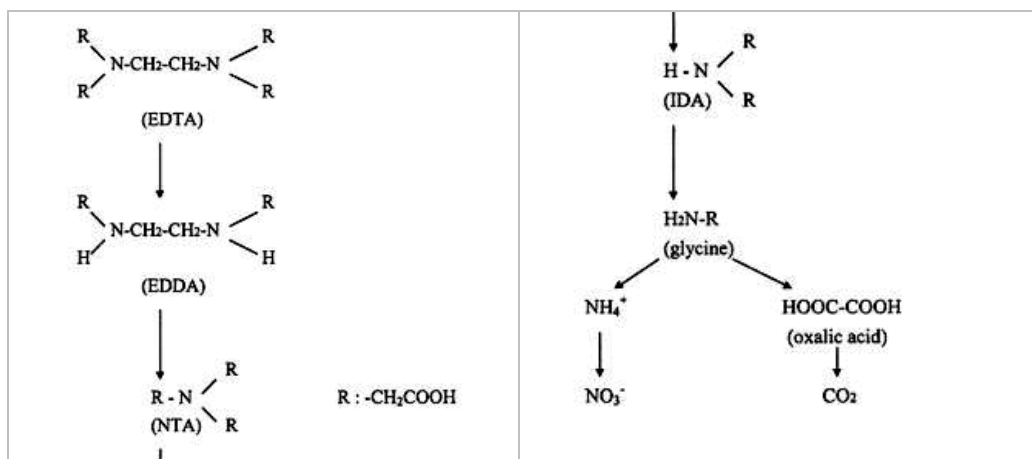


Рисунок 1-4

Возможный механизм разложения ЭДТА в Н₂О₂-УФ процессе. [31]

1.1.4. Современный опыт применения АОР для деструкции высокотоксичных органических соединений

Развитие комбинированных методов в последнее время связано с активными исследованиями, например [47], по переработке веществ, в первую очередь, антропогенного происхождения, даже незначительные концентрации которых способны оказывать негативное влияние на гигиенические и токсикологические свойства воды [48]. Их окисление существующими методами затруднено, а полная минерализация для большинства невозможна при разумных затратах энергии и окислителя [49].

Кратко рассмотрим основные группы и вещества, для которых применим АОР процесс.

Фармакологические продукты

В настоящее время условно выделяют три группы фармакологических и сопутствующих им косметологических и сельскохозяйственных продуктов [50]:

- Endocrine Disrupting Compounds (EDC) – вещества нарушающие работу эндокринной системы
- Pharmaceutically Active Compounds (PhACs) – фармацевтические активные вещества
- Personal Care Products (PCP) – продукты личного пользования

Содержание большинства этих веществ в воде не нормируется не только в нашей стране, но и в развитых странах запада. Как показали исследования [51], проведенные на реках пиренейского полуострова в воде было обнаружено множество потенциально опасных веществ: нонифенол монокарбоксилат (NP1EC), толилтриазол (ТТ) и прочие, всего более 20 веществ. Наибольшую опасность представляют лекарственные препараты и соответственно стоки фармакологических предприятий.

Вещества, имеющие сильный запах или привкус

Несмотря на то, что далеко не все подобные вещества являются токсичными или производят какой-либо другой негативный эффект, их отклонение от нормативных концентраций может быть легко обнаружено потребителем без применения специальных средств.

Наиболее хорошо себя зарекомендовавшей технологией, применяемой для удаления запахов, является использование озонирования и сорбции на активированных углях. Однако уже существуют решения на базе комбинированных окислительных процессов для решения данной задачи, например [43].

Пестициды

Данные вещества используются для борьбы с болезнями и вредителями растений. Пестициды состоят из следующих групп веществ: гербициды, уничтожающие сорняки; инсектициды, уничтожающие насекомых; фунгициды, уничтожающие патогенные грибы, зооциды, уничтожающие вредных теплокровных животных и т.д. Часть из них оказывает негативное влияние на эндокринную систему человека (т.е. одновременно относится и к EDC), другие обладают токсичными или канцерогенными свойствами. Пестициды являются крайне стойкими веществами и соответственно, медленно разлагаются и отличаются высокой устойчивостью к различным методам очистки. К наиболее опасным можно отнести альдрин, дильдрин, эндрин, мирекс, хлордан, гептахлор, гексахлорбензол, ДДТ, токсафен.

Из литературных данных известно, что при прямом фотоллизе их концентрация снижалась на 20-70% [49]. Однако применение высокоинтенсивных источников излучения позволяет увеличить данный показатель до 90-95% [52] [53]. Следовательно, при применении комбинированных методов можно ожидать дальнейший рост эффективности.

Гептил

Гептил (несимметричный диметилгидразин), является сильным канцерогеном, отличается значительной гепатотоксичностью и гепатоканцерогенностью [54]. Является компонентом ракетного топлива на РН «Протон», РН «Космос», американских — семейства «Титан»; французских — семейства «Ариан»; а также баллистических ракет. Не менее опасным является также продукт его окисления – нитрозодиметиламин, который не может быть удален традиционными методами очистки летучих углеводов. Кроме того, из-за небольшой молекулярной массы и сравнительно малых размеров молекулы он способен проникать через обратно осмотические мембраны [49]

Диоксан

Традиционно под диоксаном понимается 1,4-диоксан (диэтилендиоксид) – растворитель или стабилизатор для хлорсодержащих растворителей. Вещество активно применяется в промышленности и домашних хозяйствах для удаления красок или обезжиривания поверхностей, также применяется как присадка в антифризах. Отличается высокой растворимостью, вследствие чего может легко проникать в подземные воды. Диоксан является устойчивым с традиционными методами очистки [55] канцерогеном [56].

Одним из лучших методов его разрушения является использование АОР процесса при низких значениях рН [57].

Выбор дополнительных окислителей для комбинированных фотоокислительных процессов крайне ограничен и для данной задачи сводится, по сути, к выбору из пероксида водорода и озона. В то же самое время промышленностью серийно выпускается широкая номенклатура источников УФ излучения, основанных на различных физических принципах. Требуется проведение специализированного исследования по сравнению их характеристик с целью оптимального устройства.

1.1.5. Физические процессы и устройства генерации УФ излучения

В настоящее время известен широкий спектр различных физических процессов, приводящих к генерации УФ излучения различной интенсивности, подавляющее их большинство представляет собой газовый разряд.

Промышленностью освоено множество технических источников УФ излучения, потенциально пригодных для реализации перспективных фотоокислительных технологий: ртутные лампы низкого давления, включая амальгамные, ртутные лампы среднего давления, эксимерные лампы, светодиоды, импульсные ксеноновые лампы. Ртутные лампы низкого и

среднего давлений являются доминирующими по объемам применения в промышленности [58].

1.1.6. Тлеющий разряд (ртутные лампы низкого давления)

При разряде в парах ртути низкого давления формируется тлеющий разряд - стационарный самостоятельный электрический разряд. В отличие от нестационарных электрических разрядов в газах, основные характеристики тлеющего разряда остаются относительно стабильными во времени. Основным техническим средством, использующим тлеющий разряд для генерации УФ излучения, является ртутная лампа низкого давления (бактерицидная лампа)

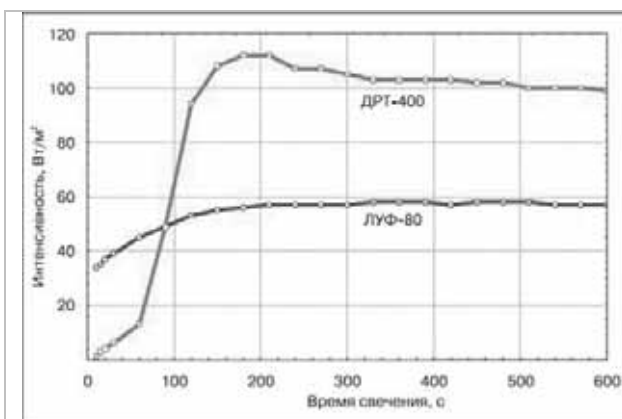


Рисунок 1-5

Зависимость интенсивности излучения ртутных ламп низкого (ЛУФ-80) и среднего (ДРТ-400) давления от времени их работы [61]

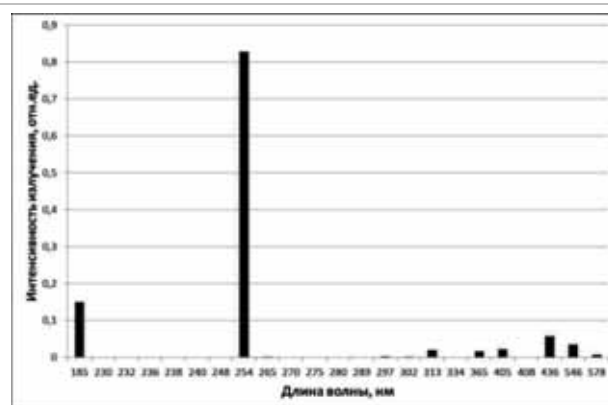


Рисунок 1-6

Характерный спектр излучения ртутной лампы низкого давления

Ртутные лампы низкого давления на текущий момент являются наиболее отработанным изделием; средняя мощность находится в диапазоне 4 – 150 Вт, выход излучения составляет 30-38% от электрической мощности, на ультрафиолетовую область приходится до 80% всего излучения, интенсивность излучения составляет 0,05 - 0,3 Вт/см². Обычно ресурс лампы составляет порядка 8 000 часов, за это время выход УФ излучения снижается до 60% [59]. Компания Light Sources, Inc декларирует ресурс до 16 000 часов

[60] за счет применения особых покрытий колбы лампы. Еще одним достоинством таких ламп является сравнительно низкая цена используемого для их питания оборудования.

Особенностью ртутных ламп всех типов является "немгновенность" включения - лампы выходят на рабочий режим спустя некоторое время (60...900 секунд), необходимое для их прогрева до оптимальной рабочей температуры (рис. 1-5).

Характерный спектр ртутных ламп низкого давления приведен на рис. 1-6 Рисунок 1-6.

Ввиду значительного содержания ртути внутри ртутных ламп низкого давления в последнее время они вытесняются амальгамными лампами, отличающимися более низким содержанием токсичных элементов, которые, в первую очередь, предназначены для применения на пищевых и медицинских производствах по причине низкого тепловыделения. Их средняя мощность находится в диапазоне 10 – 1 000 Вт. Ресурс аналогичен ресурсу ртутных ламп низкого давления. Интенсивность излучения до 0,5 Вт/см². Выход излучения составляет до 40% от электрической мощности. На ультрафиолетовую область приходится до 90% всего излучения. [62] В целом для задач разрушения органических соединений их свойства аналогичны лампам низкого давления.

1.1.7. Дуговой разряд (ртутные лампы среднего давления)

При газовом разряде в парах ртути среднего и высокого давления происходит формирование дугового разряда - самостоятельного квазистационарного электрического разряда в газе. Основным техническим средством, использующим дуговой разряд для генерации УФ излучения, является ртутная лампа среднего давления.

У ртутных ламп среднего давления выход излучения составляет 15-20% от электрической мощности, на ультрафиолетовую область может

приходиться до 40% всего излучения. Средняя мощность лежит в диапазоне от 25 до 60 000 Вт, интенсивность излучения превышает 1 Вт/см², ресурс по сравнению с лампой низкого давления несколько снижен и зависит от особенностей применения [63]. В работе [64] были проведены испытания на ресурс нескольких ртутных ламп среднего давления; показано, что ресурс сильно колеблется от 4 000 до 16 000 часов, снижение выхода излучения составляло до 50%. К особенностям данного источника можно отнести то, что при работе температура колбы лампы поднимается до 600 – 900°С. Данный тип источника света также находит применение в оборудовании, в котором УФ излучение применяется для фиксации различных покрытий.

Характерный спектр ртутных ламп среднего давления приведен на рис. 1-7.

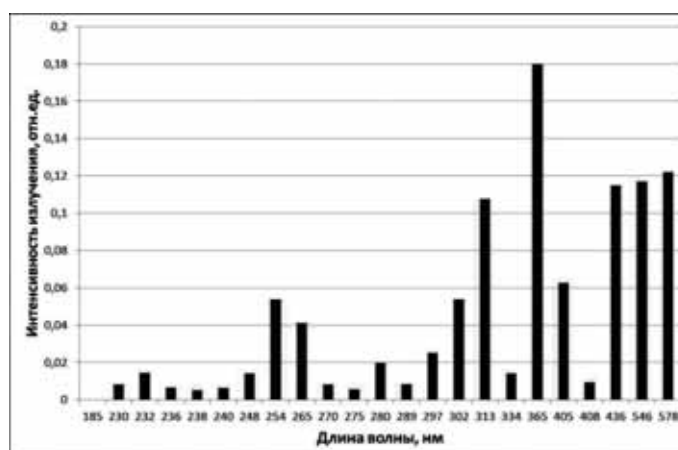
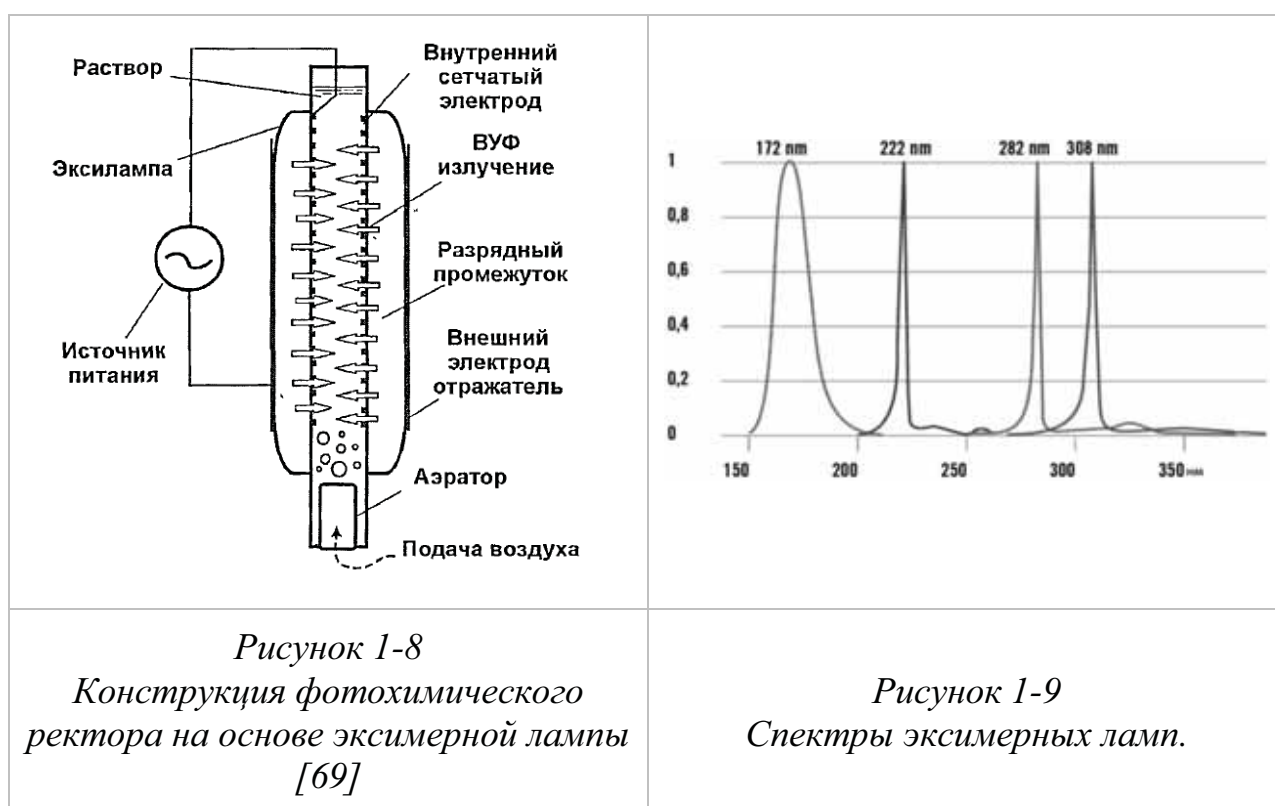


Рисунок 1-7 Характерный спектр излучения ртутной лампы среднего давления

1.1.8. Барьерный разряд (эксимерные лампы).

Барьерный разряд, возбуждаемый высокочастотным генератором, является источником излучения эксимерных ламп. Они испускают свет в результате неравновесного излучения эксимерных или эксиплексных молекул [65]. Особенностью этих молекул является устойчивость в электронно-возбужденном состоянии и отсутствие прочной связи в основном [66]. Ряд таких молекул имеет интенсивный В-Х переход в УФ или ВУФ диапазонах спектра, что позволяет с высокой эффективностью

трансформировать введенную в среду энергию в оптическое излучение. В зависимости от используемой в лампе смеси газов, лампа может излучать квазимонохроматическое (полуширина спектрального интервала зависит от давления смеси газов) излучение в диапазоне от 172 до 345 нм [67]. Выход излучения составляет 10-15 % от электрической мощности. Известны работы по применению эксимерных ламп с длиной волны 172 нм [68] для разрушения органических соединений в промышленных стоках. Эти данные позволяют рассматривать эксимерные лампы как потенциальный источник УФ излучения для применения в системах обработки ЖРО.



Известно, что вода обладает значительным коэффициентом поглощения на коротких длинах волн, например, на длине волны 172 нм полное поглощение достигается на расстоянии 36мкм, следовательно, основной объем воды не подвергается обработке. В работе [69] представлена конструкция фотохимического реактора для обработки жидких сред, призванная решить данную проблему (рис. 1-8). Для эффективного функционирования данное устройство требует установки системы аэрации,

что значительно усложняет конструкцию промышленного оборудования на основе эксимерных ламп

Характерный спектр различных эксимерных ламп приведен на рис. 1-9.

1.1.9. Электронно-дырочный переход (светодиоды)

Самым молодым источником УФ излучения являются светодиоды, в качестве источника излучения которых используется электронно-дырчатый переход. К их достоинствам можно отнести огромный декларируемый ресурс (до 100 000 часов). Однако на текущий момент УФ светодиоды с диапазоном излучения короче 365 нм относятся скорее к лабораторным изделиям, так как имеют значительную цену (несколько сотен долларов за шт.), небольшой ресурс (до 1000 часов) и крайне низкую эффективность преобразования энергии в излучение - от 15% для светодиодов с длиной волны 365 нм до 0.01% для 230 нм [70]. Несмотря на это, уже начинают появляться работы, посвященные возможности применения этих устройств как для дезинфекции [71], так и для разрушения органических веществ фотокаталитическим методом [72, 73].

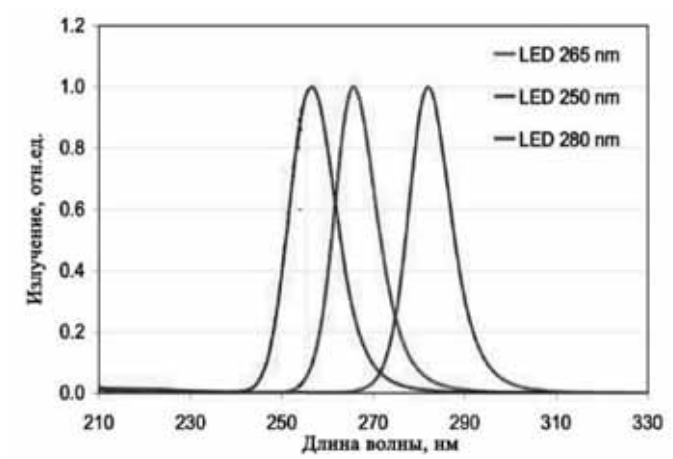


Рисунок 1-10 Спектры излучения светодиодов УФ-С диапазона. [71]

В ближайшей перспективе применение светодиодов в системах очистки ЖРО маловероятно, ввиду недостаточной проработки данной технологии, малого объема экспериментальных данных, а также, возможной ускоренной деградации полупроводниковой структуры под воздействием

ионизирующего излучения [74]. Характерный спектр различных светодиодов приведен на рис. 1-10.

1.1.10. Импульсный дуговой разряд (импульсные ксеноновые лампы)

Для обработки ЖРО гораздо больше подходят источники УФ излучения на основе импульсного разряда – ксеноновые лампы с непрерывным спектром в диапазоне 190-300 нм, имеющие высокую интенсивность (до 10 000 Вт/см²).

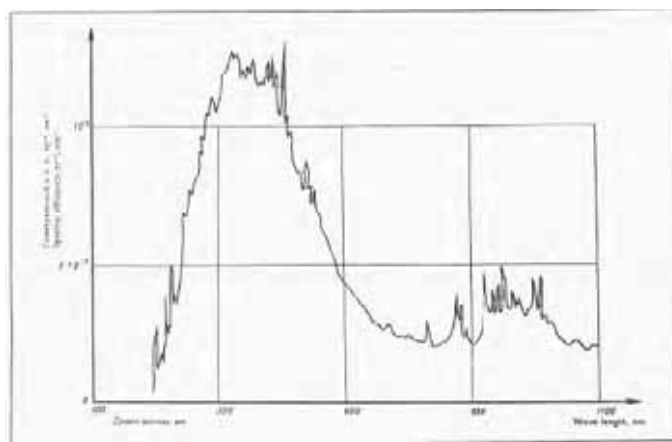


Рисунок 1-11 Спектр излучения импульсной ксеноновой лампы [83]

Такие источники света обеспечивают при одинаковых дозах энергии более высокую степень разложения органических соединений по сравнению с УФ лампами, имеющими линейчатый спектр. Такой эффект обусловлен тем, что непрерывный спектр ксеноновой лампы гораздо лучше перекрывает спектры поглощения большинства органических соединений [15]. Преимуществами этих ламп являются.

- Непрерывный энергетический спектр излучения в УФ области спектра, охватывающий область высокоэнергетичных квантов (при λ от 200 до 300 нм), что позволяет обеспечить квазирезонансное деструктивное воздействие на молекулы различных классов органических соединений (рис. 1-11).

- Чрезвычайно высокая плотность потока мощности энергетического воздействия (или интенсивность), не сопоставимая по масштабу величин с широко применяемыми ртутными УФ лампами непрерывного действия; импульсные технологии используют трубчатые УФ лампы, поверхностная плотность мощности излучения которых в десятки тысяч раз больше потока УФ излучения самых мощных ртутно-кварцевых и эксимерных ламп (характерные значения плотности УФ излучения ксеноновых ламп составляют десятки киловатт с 1см^2 поверхности лампы (в импульсе)). Такая высокая интенсивность импульсного УФ излучения (также как и характер спектра) приводит к радикальному изменению химизма протекающих под действием излучения реакций деструкции и фотоокисления. Прежде всего, это выражается в том, что вследствие высокой мгновенной концентрации химически активных первичных продуктов фотолиза (возбужденных молекул и радикалов) будут реализовываться условия для хорошо разветвленных цепных реакций окисления с высокими скоростями протекания (реакции могут носить взрывной характер, аналог – фотоиницированное окисление водорода фтором). Это должно способствовать достижению более глубоких степеней фотодеструкции исходных органических примесей и снижению удельных энергетических затрат на очистку.
- Короткая длительность воздействия (от 5 до 150мкс), совпадающая по порядку величин со временем жизни многих возбужденных состояний молекул и характерных времен элементарных процессов и химических реакций.
- Форма или характер воздействия – импульсно-периодический (частотный), при котором частота посылок энергетических

импульсов (особенно при использовании шаровой лампы, работающей с высокой частотой следования импульсов – порядка 1000 и более Гц) может выступать в роли параметра, определяющего (самостоятельно или в комплексе с другими) результирующую эффективность воздействия.

Выше перечисленные преимущества воздействия импульсного УФ излучения на деструкцию сложных органических веществ подтверждены большим количеством экспериментальных исследований [53,75-82].

1.2. Математическое моделирование гидродинамических процессов в устройствах обработки жидких отходов

Не менее важным, чем источник излучения для фотоокислительных процессов, является и само оборудование для обработки сточных вод – фотохимический реактор, его внутренняя геометрия, обеспечивающая максимальную эффективность использования УФ излучения. Данная задача может быть решена посредством использования современных систем численного моделирования.

1.2.1. Моделирование турбулентного течения потока обрабатываемой жидкости

Течение в системах обработки сточных вод обычно является турбулентным потоком [84]. Турбулентное течение представляет собой огромное количество вихрей, вращающихся в различных плоскостях и в различные стороны. Одновременно большие вихри преобразуются в меньшие, которые, в свою очередь, при достижении размеров сравнимых с длиной молекулярного пробега за счет молекулярной вязкости преобразуют свою энергию в тепло. Также возможен и обратный процесс. Математическая модель данных процессов впервые описана в [85]. Значения величин, таких, как скорость, давление, плотность, подвергаются постоянным случайным

изменениям. Данные изменения происходят на малых масштабах и с высокой частотой. Существует несколько способов моделирования турбулентных течений.

Прямое численное моделирование (DNS)

При прямом численном моделировании производится решение нестационарных уравнений Навье-Стокса и уравнения неразрывности¹ [86]:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\mu}{\rho} \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} + g_i \quad (1-1)$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1-2)$$

Где u_i – компоненты скорости м/с, t – время, с, x_i – декартовы координаты, м; ρ – плотность, кг/м³; p – давление; μ – коэффициент вязкости, кг/(м с); g – ускорение свободного падения, м/с².

Это дает возможность учитывать все эффекты, которые характеризуют течение. Однако вычислительные мощности, необходимые для проведения расчетов, колоссальны. Так, например, в работе [87] показано, что в зависимости от значения числа Рейнольдса, расчет может занимать от нескольких недель до сотен лет, при производительности вычислительной машины в 1Tflops/s. А в работе [88] предсказывается, что решение задач методом DNS за разумное время (~сутки) станет возможным не ранее чем в 2080 году.

В работе [89] делается вывод о том, что данный метод в настоящее время применим, в первую очередь, для проведения верификации прочих методов, основанных на осреднённых уравнениях Рейнольдса (RANS).

Моделирование крупных вихрей (LES)

В этой методике рассчитываются только крупные вихри, а мелкие, масштаб которых меньше сетки, моделируются. Данное допущение

¹ Уравнения в данном разделе приведены для несжимаемых жидкостей

основывается на утверждении, что крупные вихри имеют значительные рейнольдсовские напряжения и их расчетом невозможно пренебречь, в то же самое время мелкие имеют незначительные значения напряжений, и они относительно просто могут быть смоделированы.

Турбулентность разделяется при помощи специального фильтра на крупно- и мелкомасштабную части [89]:

$$f = \bar{f} + f' \quad (1-3)$$

где \bar{f} – крупномасштабная часть, определяемая через усреднение по объему

После осреднения уравнение Навье-Стокса выглядит так [89]:

$$\partial \frac{(\rho U_i)}{\partial t} + \partial \frac{\rho \overline{(u_i u_j)}}{\partial x_j} = - \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 \bar{U}_i}{\partial x_j \partial x_j} \quad (1-4)$$

Где u_i – компоненты скорости м/с, t – время, с, x_i – декартовы координаты, м; ρ – плотность, кг/м³; p – давление; μ – коэффициент вязкости, кг/(м с); g – ускорение свободного падения, м/с².

Существует мнение о том, что в ближайшем будущем модель LES станет основной моделью для моделирования турбулентности. Однако эта модель не лишена ряда недостатков, главным из которых является то, что в пристеночных течениях энергонесущие вихри имеют весьма малые размеры, и в данных областях LES-модель начинает приближаться к DNS [90]. Вторым ее недостатком являются требуемые вычислительные ресурсы: по ним она выигрывает только у DNS, значительно проигрывая всем остальным [88].

Осреднённые уравнения Рейнольдса (RANS)

Самым применимым на сегодняшний день является метод, основанный на осредненных уравнениях Рейнольдса. Суть метода представляет собой

замену мгновенных гидродинамических параметров в виде суммы из двух слагаемых: осредненной величины $\bar{\varphi}$ и ее пульсационной составляющей φ'

$$\varphi(x_i, t) = \bar{\varphi}(x_i, t) + \varphi'(x_i, t) \quad (1-5)$$

Осредненные уравнения сохранения массы, импульса и энергии [91]:

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1-6)$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \frac{\partial \bar{u}_i \bar{u}_j}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\nu \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} + \overline{\partial u'_i u'_j} \right) + g_i \quad (1-7)$$

$$\rho \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial t} + \rho \bar{u}_j \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x_j} - \rho \overline{u'_j \varphi'} \right) + \bar{S} \quad (1-8)$$

где $\overline{u'_i u'_j}$ – составляющие тензора напряжений Рейнольдса, а $\overline{u'_j \varphi'}$ – составляющие потока энергии; u_i – компоненты скорости м/с, t – время, с, x_i – декартовы координаты, м; ρ – плотность, кг/м³; p – давление; μ – коэффициент вязкости, кг/(м с); g – ускорение свободного падения, м/с².

Модели турбулентности, наиболее часто применяемые в настоящее время, основаны на предположении, что напряжения Рейнольдса связаны со скоростью средней деформации через турбулентную вязкость, впервые высказанным Буссинеском [92], что дает для тензора напряжений:

$$-\overline{u'_i u'_j} = \nu_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} k \delta_{ij} \quad (1-9)$$

Основной задачей является определение турбулентной вязкости ν_t , которая принципиально отличается от коэффициента молекулярной вязкости ν , и никак не связана со свойствами жидкости, а определяется самим турбулентным течением. Если воспользоваться аналогией с кинетической теории газов, то турбулентная вязкость может быть представлена в виде:

$$\nu_t \approx u_t l \quad (1-10)$$

где u_t – характерная пульсационная составляющая скорости; – характерный масштаб турбулентности. Суть проблемы состоит в определении u_t и l .

Для решения данной задачи на текущий момент разработаны модели турбулентности, учитывающие влияние эффектов переноса посредством решения дополнительных (чаще всего двух) дифференциальных уравнений.

k- ω модель

Эта модель содержит два уравнения: переноса кинетической энергии турбулентности k , характеризующее энергию турбулентности и удельной скорости диссипации ω , характеризующее масштаб.

Одна из самых распространенных моделей выглядит следующим образом [91]:

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho \bar{u}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \tau_{ij} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \rho \beta^* k \omega + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\mu + \sigma^* \mu_t) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] \quad (1-11)$$

$$\rho \frac{\partial \omega}{\partial t} + \rho \bar{u}_j \frac{\partial \omega}{\partial x_j} = \alpha \frac{\omega}{k} \tau_{ij} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \beta \omega^2 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\mu + \sigma \mu_t) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] \quad (1-12)$$

$$\mu_t = \rho \frac{k}{\omega} \quad (1-13)$$

$$\tau_{ij} = -\rho \overline{u'_i u'_j} = \rho \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij} \quad (1-14)$$

Модельные константы

$$\beta^* = 9/100; \beta = 3/4; \alpha = 5/9; \sigma^* = 1/2; \sigma = 1/2$$

Данная модель хорошо описывает пристеночные функции [91].

k- ϵ модель

Эта модель также содержит уравнение переноса кинетической энергии турбулентности k , которое дополняется уравнением скорости диссипации энергии ϵ [91].

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho \bar{u}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \tau_{ij} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \rho \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] \quad (1-15)$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho \bar{u}_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \tau_{ij} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] \quad (1-16)$$

$$\mu_t = \rho C_{\mu} \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (1-17)$$

$$\tau_{ij} = -\rho \overline{u'_i u'_j} = \rho \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij} \quad (1-18)$$

Модельные константы

$$C_{\varepsilon 1} = 1.44; C_{\varepsilon 2} = 1.92; C_{\mu} = 0.09; \sigma_k = 1.0; \sigma_{\varepsilon} = 1.3$$

Данная модель имеет преимущества при описании сдвиговых течений, т.е. течений, в которых слои жидкости, параллельные элементу поверхности, скользят друг над другом, и в настоящее время является самой популярной моделью, используемой в вычислительной гидрогазодинамике (CFD) [91].

Модель Ментера (SST)

Основываясь на том, что модели k-ε и k-ω очень удачно сочетают свои достоинства, была предложена модель, сочетающая их сильные стороны [93, 94]. За основу была взята модель k-ω, в которую была добавлена модель k-ε, переформулированная в переменных k и ω. Для обеспечения перехода от модели k-ω возле стенки к модели k-ε в свободном течении введена дополнительная весовая функция F_1 , стремящаяся к нулю при приближении к стенке и равная единице на верхней границе пограничного слоя.

По своей сути данная модель представляет собой сумму моделей k-ε и k-ω умноженных на $(1-F_1)$ и F_1 соответственно. Базовая модель выглядит следующим образом [94]:

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho \bar{u}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \tau_{ij} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \rho \beta^* k \omega + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \sigma^* \mu_t \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] \quad (1-19)$$

$$\rho \frac{\partial \omega}{\partial t} + \rho \bar{u}_j \frac{\partial \omega}{\partial x_j} = \gamma \frac{\omega}{k} \tau_{ij} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \beta \rho \omega^2 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \sigma_{\omega} \mu_t \right) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + 2(1 - F_1) \rho \sigma_{\omega 2} \frac{1}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \quad (1-20)$$

$$\mu_t = \rho \frac{k}{\omega} \quad (1-21)$$

$$\tau_{ij} = -\rho \overline{u'_i u'_j} = \rho \mu_t \left(\frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij} \quad (1-22)$$

Для решения задачи моделирования течения в фотохимическом реакторе целесообразно использовать усреднённые уравнения Рейнольдса (RANS). Методы DNS и LES представляются избыточными по причине крайне высоких требований к вычислительным ресурсам. Конкретная модель турбулентности должна быть выбрана на основе экспериментальных исследований.

1.2.2. Моделирование движения частиц загрязнителя

Существует два возможных подхода для моделирования движения частиц: в координатах Эйлера и Лагранжа. Их принципиальное отличие заключается в том, что в первом случае определяется не траектория отдельной частицы, а поле их скоростей и концентраций. Во втором случае рассчитывается именно траектория каждой частицы.

1.2.2.1. Подход Эйлера

В пространстве выбирается точка с известными координатами, в разные моменты через которую будут проходить различные частицы [95]. В процессе взаимодействия частиц с потоком происходит их хаотическое движение, аналогичное молекулярной диффузии, что позволяет использовать модель молекулярной диффузии, которая для i -й фракции частиц записывается следующим образом [96]:

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial t} = - \left(\frac{\partial(\varepsilon_i)}{\partial x} + \frac{\partial(\varepsilon_i v_{iy})}{\partial y} + \frac{\partial(\varepsilon_i v_{iz})}{\partial z} \right) + \left(D_{ix} \frac{\partial^2 \varepsilon_i}{\partial x^2} + D_{iy} \frac{\partial^2 \varepsilon_i}{\partial y^2} + D_{iz} \frac{\partial^2 \varepsilon_i}{\partial z^2} \right) \quad (1-23)$$

где ε_i – объемная доля компонента, \mathbf{v}_i – скорость компонента; \mathbf{D}_i – коэффициент турбулентной диффузии частиц.

Коэффициент турбулентной диффузии частиц зависит от турбулентности потока, при полном увлечении частиц потоком коэффициент

турбулентной диффузии потока равен коэффициенту турбулентной диффузии частиц D_t . В свою очередь коэффициент турбулентной диффузии потока в первом приближении равен кинематической турбулентной вязкости [97]:

$$D_i = D_t \approx \nu_t \quad (1-24)$$

Способы определения кинематической турбулентной вязкости описаны в предыдущем разделе.

Подход Лагранжа

Каждая частица рассматривается по отдельности и по причине своего малого размера не оказывает влияния на параметры течения потока. Таким образом, на основании известных параметрах потока в каждой точке пространства, траектория движения частицы определяется исходя из уравнения [96]:

$$\frac{\pi d_1^3}{6} \rho \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \Sigma \vec{F}_j \quad (1-25)$$

Где d_1 – диаметр частицы, ρ – плотность материала частицы; \mathbf{r} – радиус-вектор частицы, $\Sigma \mathbf{F}_j$ – вектор суммы всех сил действующих на частицу.

По причине того, что разрабатываемое в рамках данной работы оборудование ориентировано, в том числе и на применение при достаточно малых концентрациях загрязнителя, представляется более правильным использовать подход Лагранжа и определять траектории отдельно взятых частиц.

1.3. Выводы по главе и постановка задач исследования.

Задача разрушения металлоорганических комплексов и комплексонов в жидких радиоактивных отходах является крайне актуальной, так как позволяет снизить объемы отходов подлежащих захоронению.

Наиболее перспективным методом деструкции являются комбинированные окислительные процессы, представляющие собой воздействие на загрязнитель гидроксильного радикала, создающегося в процессе облучения окислителя УФ излучением.

В табл. 1-2 приведено сравнение процессов генерации УФ излучения. Откуда следует, что по совокупности характеристик для решения задачи воздействия на органические соединения импульсная ксеноновая лампа является оптимальной. Ее особенность заключается в возможности вариации излучательных характеристик в зависимости от параметров источника питания

*Таблица 1-2
Сравнение источников УФ излучения*

Процесс	Выход излучения от эл. мощности, %	Доля УФ излучения в спектре, %	Интенсивность излучения, Вт/см ²	Ресурс, ч	Тип спектра
Тлеющий разряд	до 40	85-90	0,5 – 1	до 16 000	монохроматичный
Дуговой разряд	15 – 20	до 40	1 – 10	4 000 – 16 000	полихроматичный
Барьерный разряд	10 – 15	до 95	0.2 – 0,4	1 000 – 2 000	монохроматичный
Электронно-дырочный переход	0,1 – 0,01 (УФ-С)	100	0,01 (УФ-С)	1 000 (УФ-С)	монохроматичный
Импульсный разряд	50...70	15– 50	более 10 000	10 000 000 имп. ²	непрерывный

При выборе окислителя для комбинированного метода разрушения органических соединений, помимо его эффективности, необходимо учитывать и другие факторы: стоимость, безопасность, сложность аппаратного оформления и эксплуатации. Например, применение в качестве окислителя озона не менее эффективного, чем H₂O₂, влечет за собой

² При частоте работе 1Гц, срок работы – 4000 часов

использование дополнительного оборудования – довольно энергоемких озонаторов, а также создает условия повышенной пожароопасности. Однако если в других технологических процессах объекта уже присутствует система озонирования, то возможно использовать процесс $O_3 + \text{УФ}$.

По совокупности характеристик, наиболее перспективным выглядит метод фотоокисления с использованием импульсного разряда высокой интенсивности со сплошным эмиссионным спектром в диапазоне 190-300 нм.

Основным техническим средством для разрушения органических соединений является фотохимический реактор, конструкция которого требует оптимизации с целью повышения его эффективности. Эта задача может быть решена посредством применения современных методов численного моделирования. Требуется выполнить расчет движения частиц загрязнителя и определить поле излучения внутри фотохимического реактора.

Вышесказанное позволяет сформулировать следующие задачи данного исследования.

1. Разработка расчетной модели фотохимического реактора на основе источника высокоинтенсивного излучения сплошного спектра, включающей в себя:
 - выбор модели турбулентности для расчета формы течения загрязнителя;
 - разработка модели расчета излучательных характеристик ксеноновой плазмы, возникающей в процессе импульсного разряда в импульсной ксеноновой лампе;
 - разработка или модификация существующих методов для расчета поля излучения импульсного высокоинтенсивного источника сплошного спектра в поглощающей среде;

- разработка методики оценки эффективности фотохимического реактора;
 - разработка оптимальной конструкции фотохимического реактора и ее экспериментальная проверка.
2. Экспериментальные исследования деструкции сложных органических соединений под действием импульсного высокоинтенсивного излучения сплошного спектра:
- металлоорганических комплексов и комплексонов, содержащихся в ЖРО;
 - высокомолекулярных органических соединений, являющихся компонентами стоков фармакологических производств.
3. Разработка и создание технических средств на основе предложенных комбинированных окислительных методов с использованием импульсного высокоинтенсивного излучения сплошного спектра.

2. Разработка расчетной модели фотохимического реактора на основе источника высокоинтенсивного излучения сплошного спектра

В данной главе описывается расчетная модель фотохимического реактора 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 которого определяется доза (см. далее), набираемая частицами загрязнителя.

Предлагаемый расчет позволяет выполнять разработку конструкции фотохимического реактора с целью повышения его эффективности. Оптимальная конструкция экспериментально сравнивается с базовой, т.е. максимально упрощенной, конструкцией.

2.1. Общее описание модели

Эффективность очистки определяется дозой излучения, которая зависит от времени пребывания частиц в фотохимическом реакторе и поля распределения интенсивности излучения. В данной работе под дозой (мДж/см^2) понимается произведение интенсивности излучения (мВт/см^2) на время (с), что соответствует официальному определению приведенному в документе [98].

В настоящее время не существует какой-либо стандартизированной методики расчета систем очистки воды УФ излучением. Как наиболее близкую к поставленной задаче в нашей стране можно выделить методические указания Минздрава России МУ 2.1.5.732-99, которые устанавливают основные гигиенические требования к организации

обеззараживания сточных вод УФ излучением. В том числе в вышеуказанном документе приведена методика контроля дозы излучения, основанная на учете интенсивности бактерицидного излучения в камере обеззараживания, времени пребывания воды в ней [98]. Данная методика проводит расчет по сильно усредненным параметрам и не учитывает целого ряда ключевых факторов. В частности, предлагается рассчитывать время пребывания воды в камере обеззараживания по формуле:

$$t = \frac{S \cdot L}{278 \cdot Q}, \text{ где} \quad (2-1)$$

t - среднее время пребывания воды в камере обеззараживания, с; S - поперечное сечение камеры обеззараживания, см; L - длина камеры обеззараживания, см; Q- расход воды, м³/ч.

Зарубежные и отечественные фирмы активно используют численное моделирование влияния конструктивных особенностей фотохимических реакторов на эффективность обработки воды при проектировании своих систем [49], например, в цилиндрических реакторах компании Lightstream Technologies, Inc, производящей системы обеззараживания воды УФ излучением, по всей длине размещены небольшие пластины различного размера и формы [99].



Рисунок 2-1 Расчетная модель

В данной работе предложена модель, позволяющая определить дозы, набираемые частицами при прохождении через фотохимический реактор.

Суть модели представлена на рис. 2-1.

Излучательные характеристики плазмы рассчитываются на основании положений физики газового разряда. В качестве входящих параметров используются: тип лампы, разрядное напряжение и емкость конденсаторной батареи.

Фотометрический расчет выполняется на основании численного моделирования излучения в поглощающей среде методом Discrete Ordinate (DO). В качестве граничных условий применяются результаты расчета излучательных характеристик, геометрия фотохимического реактора и показатель поглощения воды. В результате получается поле излучения, характеризующее дозу, получаемую частицей в каждой точке фотохимического реактора.

Для расчета формы течения также используется численное моделирование на основании модели турбулентного течения $k-\omega$. Граничные условия – геометрия фотохимического реактора и расход воды. На основании полученного решения рассчитываются траектории частиц загрязнителя.

Имея траекторию частицы и зная поле излучения, определяется доза, набранная каждой частицей за время прохождения фотохимического реактора. Расчетная модель также учитывает спектр поглощения частицы загрязнителя.

Далее подробно рассматриваются все компоненты расчетной модели.

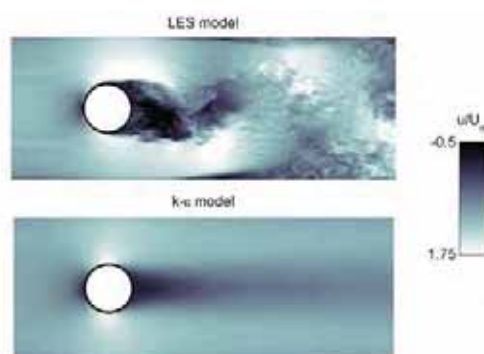
2.2. Обоснование выбора модели турбулентности для расчета фотохимического реактора

В настоящее время в мире проведено большое количество исследований, посвящённых сравнению и оценке применимости существующих моделей турбулентности для решения различных задач.

Применение метода DNS для расчета течений в фотохимическом реакторе представляется крайне избыточным, ввиду его очень высоких

требований к вычислительным мощностям. На текущий момент развития техники его основное применение заключается в использовании в качестве эталонной модели при разработке новых методов численного моделирования [90].

Путем анализа литературных данных было установлено, что для численного моделирования оборудования, для обработки сточных вод, применяются две модели: RANS – модель [100] и LES – модель [101]. В работе [101] также было установлено, что LES – модель показывает лучшие результаты при моделировании формы течения, например (рис. 2-2). Там же указывается, что требования к вычислительным мощностям на несколько порядков превышают требования к модели RANS. Сравнение траекторий частиц, полученных по разным моделям, показало, что разница составляет менее 5%. В связи с чем было принято решение об использовании метода RANS.



*Рисунок 2-2
Различия в полях скоростей, рассчитанных по LES модели и по RANS(k - ϵ) – модели. [101]*

Для выбора модели турбулентности (см. раздел 1.3) для RANS в был проведен численный эксперимент решения задачи по расчету течений в типовом фотохимическом реакторе с несколькими вариантами внутренней геометрии.

Задача рассматривалась в осесимметричной двухмерной постановке. Моделировалась активная часть фотохимического реактора. Источник

излучения располагался по оси фотохимического реактора, в данном случае он рассматривался в качестве стенки. Вход и выход раствора располагались снизу и сверху соответственно.

На рис. 2-4 приведены результаты одного из таких расчетов.

Можно заметить значительные отличия в значениях, полученных по модели $k-\varepsilon$, в отличие от моделей $k-\omega$ и Ментора, которые в целом показали одинаковый результат. Так, например, среднее время нахождения частиц в реакторе по модели $k-\varepsilon$ отличалось от моделей $k-\omega$ и Ментора, более, чем на 45%, в то же самое время разница между $k-\omega$ и Ментор составила менее 5%. Это объясняется тем, что фотохимический реактор имеет небольшие размеры (диаметр 50-80 мм), а течение жидкости в нем происходит с относительно небольшими скоростями, следовательно, можно считать, что большая часть расчета происходит в пристеночной области, где, как хорошо известно [91], раскрываются все достоинства модели $k-\omega$. Применение модели Ментора для решения данной задачи представляется избыточным, ввиду значительно большего времени, необходимого для расчета. На рис.2-3 приведено сравнение времени расчёта стационарного потока при использовании различных моделей турбулентности на персональном компьютере производительностью $\sim 47,5$ ГФлопс (методика оценки производительности приведена в [102]).

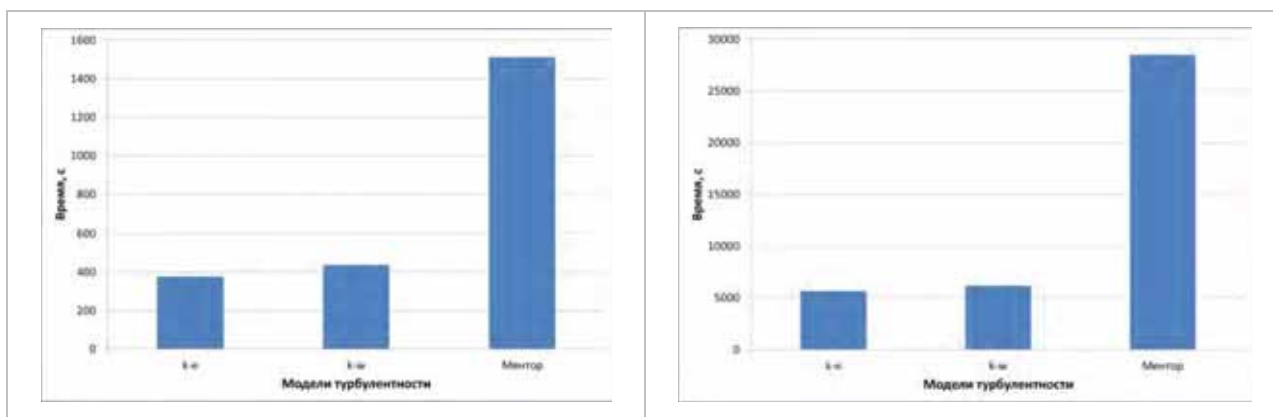


Рисунок 2-3 Среднее время расчета (по 7 задачам) поля скоростей течения жидкости в фотохимическом реакторе различными моделями турбулентности на грубой (слева) и мелкой (справа) сетках

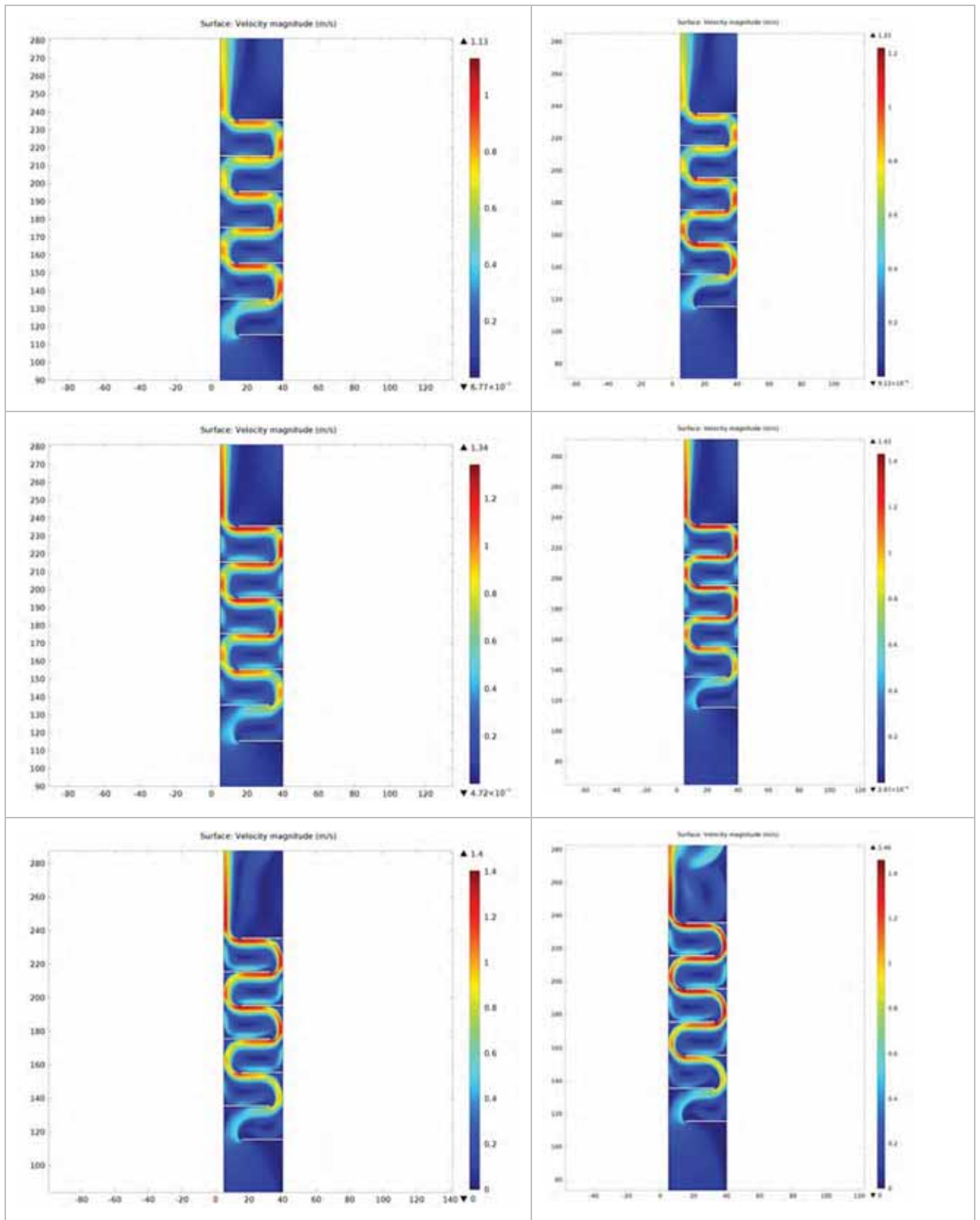


Рисунок 2-4

Пример расчета поля скоростей течения жидкости в фотохимическом реакторе различными моделями турбулентности (сверху вниз k - ϵ , k - ω , модель Ментора) на грубой (слева) и мелкой (справа) сетках

Исходя из вышеописанного, для моделирования фотохимического реактора в настоящей работе была выбрана модель турбулентности k- ω .

2.3. Выбор и обоснование конструкции фотохимического реактора на основе численного моделирования гидродинамических процессов

Первым этапом разработки оптимальной конструкции фотохимического реактора являлся предварительный выбор геометрии фотохимического реактора. Решение проводилось на основании исключительно моделирования течений путем оценки времени нахождения частицы в фотохимическом реакторе.

Расчёт проведён для 4-х типов конструкции реактора.

«Базовый» – реактор выполнен в виде вертикально расположенного цилиндра с внутренним диаметром 60 мм и длиной 250 мм. Входной и выходной патрубки диаметром 25 мм размещались перпендикулярно к корпусу в нижней и верхней частях соответственно. На оси реактора располагалась лампа диаметром 10мм. Устройство было рассчитано на расход, не превышающий 0,5 м³/час, расчетное давление воды 4 атм. В качестве обрабатываемой среды в расчете использовалась вода при температуре 20°C.

«С отражателями» – отличалась от «Базового» наличием отражателей гидравлического потока жидкости, расположенных перпендикулярно оси реактора.

«С решеткой» – отличалась от «Базового» наличием в нижней части решетки с большим количеством отверстий диаметром 6 мм.

«С тангенциальным вводом» – отличался от «Базового» расположением входного и выходного патрубков касательно к корпусу реактора.

Моделирование выполнялось в среде ANSYS v12.0, параметры расчета выбирались на основе рекомендаций и примеров решения схожих задач,

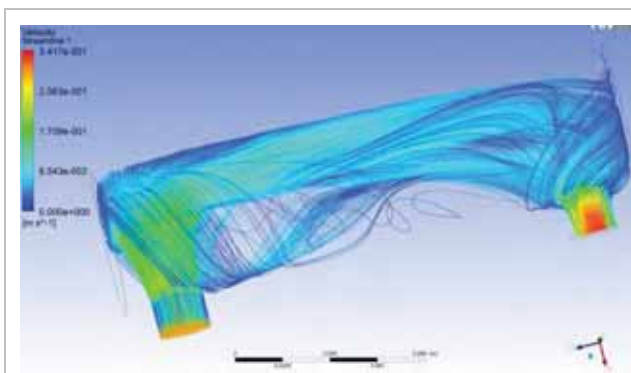
приведенных в [101] и [100], в частности, поток считался изотермическим, число итераций при решении принималось равным 300, в качестве модели турбулентности использовалась модель $k-\omega$, учитывалось гравитационное воздействие на жидкость. Расчетная сетка создавалась в сеточном генераторе CFX-Mesh с параметрами одинаковыми для всех конструкций. Граничные условия были следующие: для всех стенок было использовано условие “No Slip” (т.е., равенство нулю всех компонент скорости жидкости на стенке [103]); на входном патрубке был задан массовый расход жидкости, равный 0,14 кг/с; на выходном было задано относительное статическое давление равное 0.

Для расчета траекторий частиц в потоке жидкости при анализе результатов использовался инструмент ANSYS CFX – Streamline (линия тока – путь, который проделает в жидкости частица с нулевой массой), позволяющий оценить время нахождения частицы в реакторе (функция Time on Streamline [103])

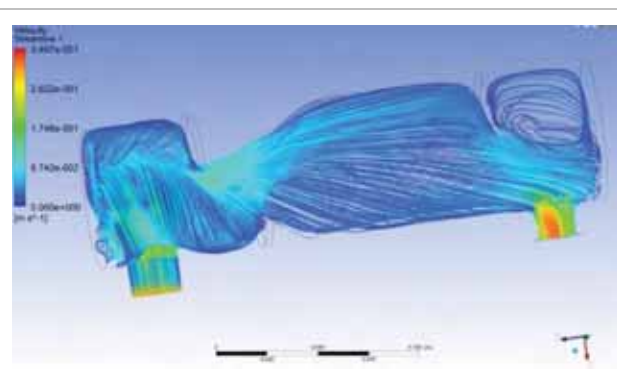
На рис. 2-5 - 2-8 приведены результаты моделирования перечисленных выше разновидностей фотохимических реакторов. Цвет показывает скорость частицы на траектории, диапазон изменения от 0 м/с (темно синий) до ~0.35 м/с (ярко-красный). Области, где отсутствуют линии тока, показывают наличие застойных зон, в которых смена воды сильно замедлена, в результате чего резко снижается эффективность очистки всего реактора в целом.

На рис. 2-9 приведены графические результаты численного моделирования течения жидкости в фотохимических реакторах разных конструкций. Проведенный анализ в первую очередь включал в себя оценку минимального времени пребывания частицы в фотохимическом реакторе, что означает потенциальную возможность получения ей минимальной дозы облучения. Расчетное время, полученное по формуле (2-1), составляет ~5с. Из рис. 2-9 следует, что минимальное время для 3-х типов конструкции

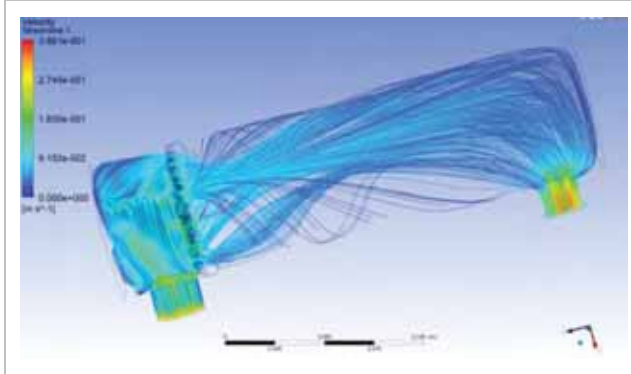
реакторов отличается не более чем на 15-20%, несколько выделяется фотохимический реактор с решеткой, но, как будет описано ниже, это не означает его более высокую эффективность очистки.



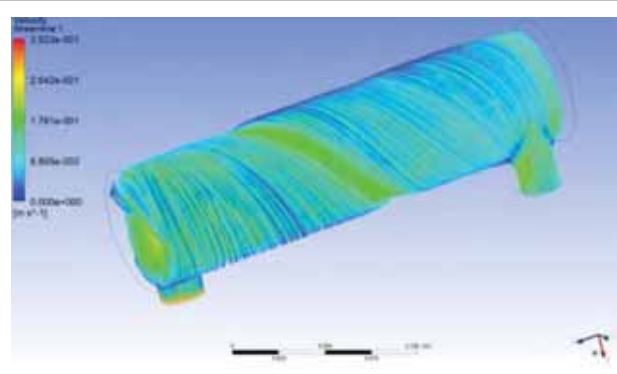
*Рисунок 2-5
Результаты моделирования
фотохимического реактора типа
«Базовый».*



*Рисунок 2-6
Результаты моделирования
фотохимического реактора типа
«С отражателями».*

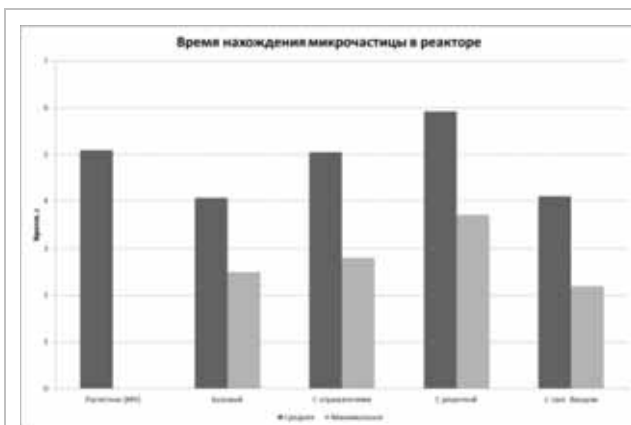


*Рисунок 2-7
Результаты моделирования
фотохимического реактора типа
«С решеткой».*

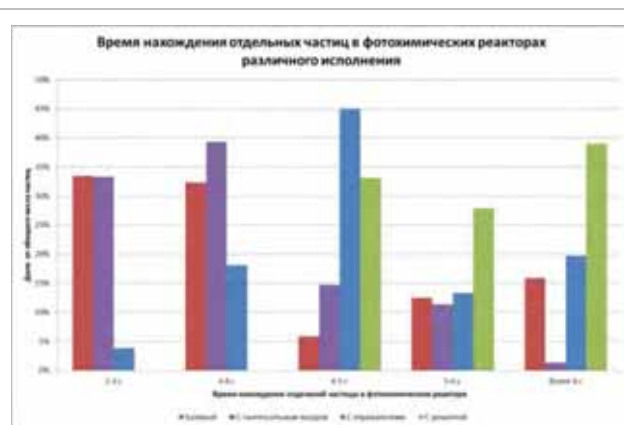


*Рисунок 2-8
Результаты моделирования
фотохимического реактора типа
«С тангенциальным вводом».*

Для задач высокой степени очистки большое значение имеет минимальное время нахождения микрочастиц в камере реактора. Для 3-х типов конструкции реакторов (за исключением «С тангенциальным вводом») данный параметр отличается не более чем на 15-20%, и оказывается в 2 раза меньше, чем среднее расчетное по формуле (2-1).



*Рисунок 2-9
Результаты численного моделирования течения жидкости в фотохимических реакторах разных конструкций.*



*Рисунок 2-10
Результаты численного моделирования распределения микрочастиц по времени пребывания в реакторе*

На рис. 2-10 представлено распределение микрочастиц по времени пребывания в реакторе, что в первом приближении может соответствовать набранной дозе. Как видно из диаграммы, в конструкциях типа «Базовый» и «С тангенциальным вводом» более чем 70% всех частиц проходят через реактор быстрее, чем за расчетное среднее время, следовательно, в них будет происходить значительное снижение их эффективности.

Конструкция «С решеткой» по времени пребывания частицы внутри наиболее эффективна по сравнению со всеми остальными, но, анализируя рис. 2-7, обратим внимание на то, что часть времени расходуется на преодоление решётки и в этот момент доза, получаемая жидкостью минимальна. В то же самое время конструкция «С отражателями» лишена этого недостатка, и лишь относительно небольшая доля частиц проходит через камеру реактора (менее 5%) за минимальное время.

Проведенный анализ показал, что конструкция фотохимических реакторов «С отражателями» наиболее оптимальна с точки зрения времени нахождения частиц жидкости в камере обеззараживания и в то же время относительно проста по технологии изготовления.

Подбор расположения и формы отражателей являлся предметом дальнейший исследований.

2.4. Расчет энергетических, термодинамических и яркостных характеристик излучения импульсной ксеноновой лампы.

Кинетика фотохимических реакций определяется спектром излучения и мощностью источника, которые, в свою очередь, зависят от параметров плазмы, образующейся внутри лампы. Для расчета этих характеристик использовалась методика, основанная на работе [104] и [105]. В качестве исходных данных используются: рабочее напряжение U_0 , емкость конденсаторной батареи C , индуктивность контура L , сопротивление контура R_0 , а также конструкционные параметры лампы (диаметр d , длина межэлектродного промежутка l , давление газа p_0)

2.4.1. Электротехнические характеристики разрядного контура

На Рисунок 2-11 приведен эквивалентный контур с плазменной нагрузкой. Источником энергии является конденсатор емкостью C , заряженный до напряжения U_0 . В роли плазменной нагрузки выступает импульсная ксеноновая лампа, ее активное сопротивление R_p , падение напряжения U_p . Индуктивность не изменяется, и суммарное значение индуктивности лампы и контура равно L . Сопротивление всех компонентов контура будем считать постоянным и равным R_0 . Падение напряжения на активном сопротивлении контура и индуктивности равны U_l и U_r соответственно.

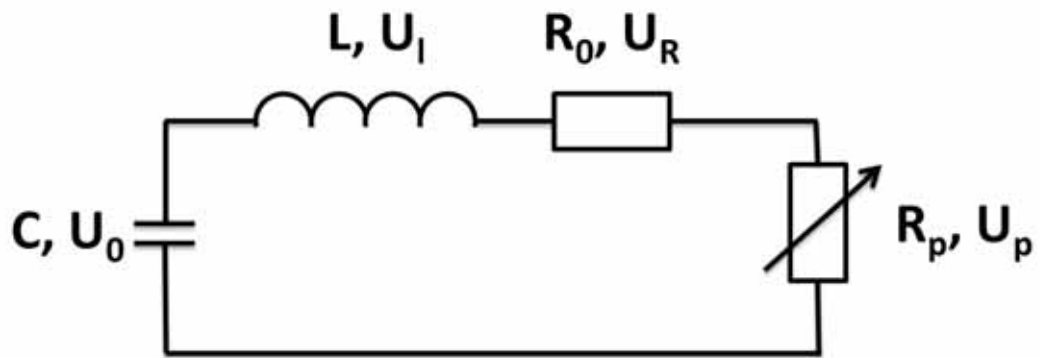


Рисунок 2-11 Эквивалентная схема электротехнического контура с плазменной нагрузкой.

Электротехническое уравнение контура:

$$U_0 = \frac{1}{C} \int_0^t I dt + L \frac{dI}{dt} + IR_0 + IR_p \quad (2-2)$$

Дифференцируя по времени, с учетом $R_\Sigma = R_0 + R_p$, получаем:

$$L \frac{d^2 I}{dt^2} + R_\Sigma \frac{dI}{dt} + \frac{1}{C} I = 0 \quad (2-3)$$

Начальные условия $t = 0; I = 0; q = CU_0$

Решение уравнения зависит от соотношения между активным $R_\Sigma = R_0 + R_p$ и волновым сопротивлением $Z_0 = \sqrt{\frac{L}{C}}$ и определяется параметром затухания контура:

$$\gamma = \frac{R_\Sigma}{2Z_0} = \frac{1}{2} R_\Sigma \sqrt{\frac{C}{L}} \quad (2-4)$$

Известно [106], что импульсная ксеноновая лампа является нелинейным элементом, и падение напряжения связано с током следующим соотношением [107]:

$$U_l = K_0 I^{1/2} \quad (2-5)$$

где $K_0 = 1.27 \left(\frac{1}{d}\right) \left(\frac{P_0}{450}\right)^{0.2}$ - конструктивный параметр лампы

С учетом этого электротехническое уравнение контура представляется в виде [108] (для упрощения принимаем $R_0 = 0$):

$$U_0 = L \frac{di}{dt} \pm K_0 |i|^{1/2} + \frac{1}{c} \int_0^t I dt \quad (2-6)$$

Там же приведен безразмерный вариант этого уравнения:

$$\frac{di}{dt} \pm \alpha |i|^{1/2} + \int_0^{\tau} i dt = 1 \quad (2-7)$$

где $\alpha = \frac{K_0}{\sqrt{U_0 Z_0}}$ – безразмерный параметр затухания (аналог γ)

Численное решение этого уравнения показывает, что существует оптимальное значение параметра $\alpha = 0.8$, при котором ток не принимает отрицательных значений [108].

В работе [104] приведены расчетные формулы для определения основных параметров электротехнического контура как на основе решений дифференциального уравнения, так и ряда эмпирических зависимостей, значительно упрощающих расчет. Далее приведены основные расчетные формулы.

Время достижения максимума тока:

$$\tau_m = \frac{1}{\alpha_2 - \alpha_1} \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \quad (2-8)$$

где

$$\alpha_{1,2} = \frac{R_{\Sigma}}{2L} \left(1 \mp \sqrt{1 - \gamma^{-2}} \right) \quad (2-9)$$

Максимальное значение тока:

$$I_m = \frac{U_0}{R_{\Sigma} \sqrt{1 - \gamma^{-2}}} (e^{-\alpha_1 \tau_m} - e^{-\alpha_2 \tau_m}) \quad (2-10)$$

Плотность тока в лампе:

$$j_m = \frac{I_m}{S_{\text{пр}}} \quad (2-11)$$

где $S_{pc} = \frac{\pi d^2}{4}$ – площадь сечения плазменного канала

Пиковая электрическая мощность:

$$P_{pl} = I_m^2 R_l \quad (2-12)$$

Температура плазмы, как важнейшая термодинамическая характеристика процесса определялась по формуле, приведенной в работе [104], и была получена на основе обобщения экспериментальных исследований:

$$T = 3.5 \cdot 10^3 \left(\frac{S_{pc}}{p_0} \right)^{1/16} \cdot j^{1/4} \quad (2-13)$$

2.4.2. Переносные и термодинамические характеристики плазмы

Электрическая проводимость ксеноновой плазмы

Для расчета проводимости полностью ионизированной плазмы чаще всего используют формулу Спитцера, базирующуюся на теории парных взаимодействий:

$$\sigma = \frac{2(2k)^{3/2}}{\pi^{3/2} \cdot m_e^{1/2} e^2} \cdot \frac{\gamma_E(Z) \cdot T^{3/2}}{Z \cdot \ln(\Lambda)} \quad (2-14)$$

где $Z = \frac{n_g}{n_i}$ – средний заряд ионов; $\gamma_E(Z)$ – функция учитывающая вклад

электрон-электронных соударений; T – температура плазмы; $\ln(\Lambda)$ –

кулоновский логарифм, где $\Lambda = 12400 \cdot \frac{T^{3/2}}{Z \cdot \sqrt{n_e}}$

Однако в работе [105] показано, что для диапазона температур 8 – 20 кК для расчетов можно использовать аппроксимацию:

$$\sigma \approx 4 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (2-15)$$

Степень ионизации плазмы

Так как плазма в лампе является квазиравновесной на большей части импульса, то можно воспользоваться уравнением Саха.

В области первой ионизации уравнение Саха имеет вид:

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{n_e^2}{n_a} = 4,9 \cdot 10^{15} \cdot \frac{\Sigma_i}{\Sigma_a} T^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{I_0 - \Delta I_0}{kT}\right) \quad (2-16)$$

где: n_e , n_i , n_a – концентрации электронов, ионов и нейтралов, см^{-3} ; T – температура плазмы, К; Σ_a и Σ_i – статистические суммы атома и иона; I_0 и ΔI_0 – потенциал (энергия) ионизации и снижение потенциала ионизации атома, эВ (для атома Хе $I_0 = 12,6$ эВ); $k = (11594)^{-1}$ эВ/К ($= 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К) – постоянная Больцмана.

Для однократно ионизованной плазмы $n_e = n_i$, тогда

$$n_a = n_\Sigma \left(1 - \frac{n_i}{n_\Sigma}\right) = n_\Sigma (1 - \alpha) \quad (2-17)$$

где $\alpha = \frac{n_i}{n_\Sigma} = \frac{n_e}{n_\Sigma}$ – степень ионизации; n_Σ – суммарное число тяжелых

частиц в плазме:

$$n_\Sigma = 3,3 \cdot 10^{16} \cdot p_0, \text{ см}^{-3} \quad (2-18)$$

Выражения для степени ионизации и соотношение, левую часть уравнения Саха можно представить как:

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{n_e^2}{n_a} = \frac{n_e^2}{n_\Sigma (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot n_\Sigma. \quad (2-19)$$

Расчёт статсумм атома и иона проводится по формуле:

$$\Sigma = \sum g_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (2-20)$$

где g_j – статистический вес j -го уровня; E_j – энергия возбуждения j -го уровня, отсчитываемая от основного состояния ($E_0 = 0$).

Снижение потенциала ионизации можно рассчитывается по теории Дебая-Хюккеля, согласно которой для однократно ионизованной плазмы:

$$\Delta I_0 \approx 2,1 \cdot 10^{-8} \left(\frac{n_e}{T} \right)^{1/2}, \text{ эВ}, \quad (2-21)$$

Уравнение Саха можно представить в виде:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = A \text{ или } \alpha^2 + A\alpha - A = 0, \quad (2-22)$$

где:

$$A = 4,9 \cdot 10^{15} \cdot \frac{\sum_i T^{3/2}}{\sum_a n_\Sigma} \cdot \exp\left(-\frac{I_0 - \Delta I_0}{kT}\right) \quad (2-23)$$

Формула для степени ионизации плазмы:

$$\alpha = -\frac{A}{2} + \sqrt{\frac{A^2}{4} + A}. \quad (2-24)$$

При $T < 10 \text{ кК}$ степень ионизации мала (меньше 10% при $p_0 > 50 \text{ мм рт.ст.}$). При $T \geq 10 \text{ кК}$ начинаются процессы интенсивной ионизации атомов ксенона, степень ионизации быстро нарастает. В области температур $T = 18 \div 20 \text{ кК}$ при низких давлениях появляются двукратно заряженные ионы ксенона.

Давление плазмы

Если рассматривать плазму как идеальный газ, то её давление определяется суммой парциальных давлений атомов, ионов и электронов (кулоновской поправкой – $\Delta p_{кул} = -\frac{1}{3} \varepsilon_{кул} n_\Sigma$ и давлением излучения – $\Delta p_{изл} = \frac{1}{3} \Delta I_0 n_\Sigma$ пренебрегаем в виду их относительной малости):

$$p = kT(n_a + n_i + n_e) = kTn_\Sigma(1 + \alpha). \quad (2-25)$$

Для упрощения расчетов можно использовать эмпирическое выражение [109]:

$$p = 4,55 \cdot 10^{-7} p_0 T(1 + \alpha), \text{ МПа}, \quad (2-26)$$

где p_0 – в мм.рт.ст.

2.4.3. Характеристики излучения ксеноновой плазмы

Спектральные коэффициенты поглощения ксеноновой плазмы

Расчёт эмиссионных спектров ламп требует данных о спектральных коэффициентах поглощения ксеноновой плазмы. Эксперименты свидетельствуют, что коэффициенты поглощения ксеноновой плазмы монотонно растут с ростом температуры плазмы, давления (начальной плотности) ксенона и длины волны [110]

Для расчета обычно используют формулу Бибермана-Нормана [111]:

$$k(\nu, T) = 4,3 \cdot \frac{n_e \cdot n_i \cdot Z^2}{\sqrt{kT}} \cdot \frac{\xi(\nu) \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\nu^2} \cdot e^{-\frac{h\Delta\nu - e\Delta I}{kT}} \quad (2-27)$$

где n_e и n_i – концентрации электронов и ионов в плазме; Z – заряд ионов; T – температура плазмы; $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ – постоянная Больцмана; $h\Delta\nu$ и $e\Delta I$ – сдвиг порога фотоионизации и снижения потенциала ионизации в формуле Саха для родительского атома; $\xi(\nu)$ – фактор Бибермана-Нормана; ν – частота излучений.

Однако в работе [105] показано, что при больших плотностях плазмы формула Бибермана-Нормана дает завышенные результаты, поэтому была предложена уточненная формула Бибермана-Нормана-Андреева [112]:

$$k(\nu, T) = 4,3 \cdot \frac{n_e^2}{\sqrt{kT}} \cdot \frac{\xi(\nu)}{\nu^2} \cdot \left(e^{\frac{h\nu - e\Delta I}{kT}} - 1 + \bar{g}_{ff} \right) \cdot f(\gamma_*) \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \quad (2-28)$$

где \bar{g}_{ff} – фактор Гаунта, для ксеноновой плазмы можно принять равным 1,2 [104]; $h\nu' = \begin{cases} h\nu + h\Delta\nu & \text{при } h\nu + h\Delta\nu \leq h\nu_{гр} \\ h\nu_{гр} & \text{при } h\nu + h\Delta\nu > h\nu_{гр} \end{cases}$, для атома ксенона

$h\nu_{гр} = 2,6$ эВ; $f(\gamma_*)$ – функция учитывающая эффекты неидеальности в плазме (определение данной функции описано в работе [112]).

Для применения в данной работе оптимальным является использование эмпирической формулы действительной в области температур $T = 12600 \div 20000$ К и начальных давлений $p_0 = 50 \div 600$ мм рт.ст. [109]:

$$\kappa_\lambda = 6,48 \cdot 10^{-9} \left(\frac{T}{1000} - 12 \right) \cdot \left[1 - \exp \left(- \frac{1,44 \cdot 10^7}{T\lambda} \right) \right] \cdot \lambda^2 \cdot p_0, \text{ см}^{-1}, \quad (2-29)$$

где T выражена в К; длина волны λ – в нм, а p_0 – в мм рт.ст.

Спектральная сила, поток, яркость излучения, яркостная температура

В трубчатых ксеноновых лампах плазменный объём ограничен цилиндрическими стенками, которые уменьшают испускаемый плазмой поток излучения. В спектральной области $\lambda \geq 300$ нм уменьшение потока обусловлено отражением излучения от стенок. Коэффициент отражения зависит от угла падения. При углах падения до 40° выходящие потоки примерно на 8% меньше; при углах, больших 50° , роль отражения возрастает, но доля потока при таких углах в целом невелика. Эта доля зависит от оптической толщины плазменного столба и азимутального угла φ . Однако, в среднем, для любых встречающихся на практике оптических толщин можно принять уменьшение выходящего радиационного потока за счёт отражения на 10%.

В УФ области ослабление потока выходящего излучения помимо отражения вызывается также и поглощением излучения в кварцевых стенках.

Экспериментальные значения спектрального коэффициента пропускания кварца $K_{\lambda_{\text{прон}}}$ приведены ниже:

Для $\lambda = 190 \dots 220$, $K_{\lambda_{\text{прон}}} \approx 0.57$, $\lambda = 220 \dots 1500$, $K_{\lambda_{\text{прон}}} \approx 0.9$.

При $\lambda < 190$ нм излучение становится непрозрачным для воздуха, поэтому $K_{\lambda_{\text{прон}}} (< 190) = 0$. Так как доля излучения лампы с $\lambda > 1500$ нм незначительна, то этот низкоэнергетический хвост не рассматривается. При расчёте спектральных характеристик плазмы в исследуемой лампе зависимость $K_{\lambda_{\text{прон}}}$ была аппроксимирована ломаной линией.

В приближении однородного объема плазмы спектральный поток трубчатой ксеноновой лампы с площадью боковой поверхности $S = \pi \cdot d \cdot l$, с учетом поглощения ($K_{\lambda_{\text{прон}}}$) и отражения (коэффициент 0,9) равен [104]:

$$P_{\lambda} = 0,9 \cdot K_{\lambda_{\text{прон}}} \frac{11,9 \cdot 10^{15}}{\lambda^5} \cdot \frac{\pi^2 \cdot d \cdot l}{\exp\left(\frac{1,44 \cdot 10^7}{T\lambda}\right) - 1} \cdot (1 - \exp(-\alpha \cdot \kappa'_{\lambda} \cdot d)) \quad (2-30)$$

Тогда спектральная сила излучения будет равна:

$$I_{\lambda} = \frac{P_{\lambda}}{\pi^2} = 0,9 \cdot K_{\lambda_{\text{прон}}} \frac{11,9 \cdot 10^{15}}{\lambda^5} \cdot \frac{d \cdot l}{\exp\left(\frac{1,44 \cdot 10^7}{T\lambda}\right) - 1} \cdot (1 - \exp(-\alpha \cdot \kappa'_{\lambda} \cdot d)), \quad (2-31)$$

А спектральная яркость:

$$B_{\lambda} = \frac{P_{\lambda}}{\pi^2 dl} = 0,9 \cdot K_{\lambda_{\text{прон}}} \frac{11,9 \cdot 10^{15}}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{1,44 \cdot 10^7}{T\lambda}\right) - 1} \cdot (1 - \exp(-\alpha \cdot \kappa'_{\lambda} \cdot d)), \quad (2-32)$$

В этих формулах длина волны λ выражена в нм; диаметр лампы d и межэлектродное расстояние l – в см; коэффициент 0,9 учитывает ослабление излучения за счет отражения от стенок колбы.

Яркостная температура лампы:

$$T_{\lambda} = \frac{1.44 \cdot 10^4}{\left(\frac{\lambda}{1000}\right) \ln \left[\frac{11.9}{B_{\lambda} \left(\frac{\lambda}{1000}\right)^5} + 1 \right]} \quad (2-33)$$

Приведенная в данном разделе методика была неоднократно проверена экспериментально, отличия в излучательных характеристиках в УФ диапазоне, рассчитанных и измеренных экспериментально, не превышала 5%. Измерения проводились на стендовом оборудовании в двух различных организациях (МГТУ им. Н.Э. Баумана и НПП «Мелитта»). Подробное описание экспериментального оборудования выходит за рамки данной работы.

2.5. Расчет полей излучения широкополосного источника в поглощающей среде

Особенностью данного фотометрического расчета является то, что вода служит поглощающей средой, спектр поглощения которой сильно зависит от состава примесей, поэтому для решения фотометрической задачи требуется учитывать этот эффект.

2.5.1. Физические процессы взаимодействия излучения с поглощающей средой.

Для выполнения расчета предложено использовать модель теплопередачи излучением в поглощающей среде. Возможность применения данного подхода описывалась в [100], однако в этой работе в качестве источника излучения рассматривалась ртутная лампа низкого давления, коэффициенты поглощения среды (воды) не учитывались.

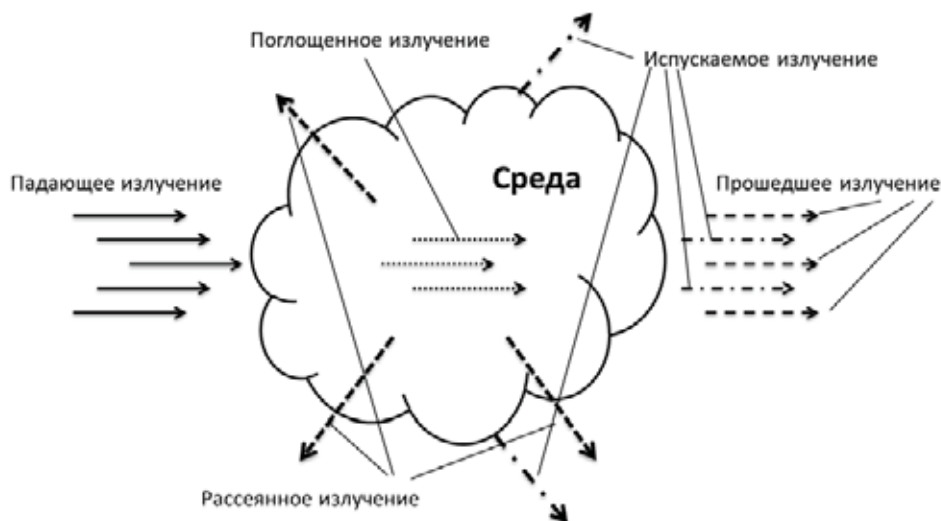


Рисунок 2-12 Взаимодействие излучения и элементарного объема поглощающей среды

Падающее излучение $I(\Omega)$ обозначает интенсивность потока падающего излучения на телесном угле Ω .

Возможны следующие взаимодействия со средой (рис. 2-12).

- Поглощение. Среда поглощает часть падающего излучения, величина поглощенного излучения составляет $k \cdot I(\Omega)$, где k – коэффициент поглощения.
- Испускание. Среда испускает излучение во всех направлениях за счет собственной температуры, величина испускаемого излучения $k \cdot I_b(T)$, где I_b – интенсивность излучения абсолютно черного тела, нагретого до температуры T
- Рассеяние. Часть излучения, двигающегося в одном направлении, может быть рассеяна в других направлениях. Рассеивающие свойства среды описываются функцией $\varphi(\Omega_i, \Omega_j)$, которая

определяет вероятность того, что луч из направления Ω_i рассеется по направлению Ω_j . Эта функция должна удовлетворять условию:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \varphi(\Omega_i, \Omega_j) d\Omega = 1 \quad (2-34)$$

Излучение в заданном направлении под действием механизма рассеяния одновременно может усиливаться и ослабляться:

- ослабляется по причине того, что часть излучения, двигающегося в одном направлении, рассеивается в другие, величина ослабленного излучения σ_s ;
- усиливается по причине того, что излучение, двигающееся в прочих направлениях, также рассеивается и может начать двигаться в искомом направлении. Величина усиления излучения получается интегрированием рассеянного излучения с прочих направлений в направление Ω_i :

$$\frac{\sigma_s}{4\pi} \int_{4\pi} I(\Omega_i) \varphi(\Omega_i, \Omega) d\Omega_i \quad (2-35)$$

2.5.2. Уравнение переноса излучения, граничные условия и метод решения

На основании материалов, приведенных в предыдущем разделе можно получить общее уравнение переноса излучения [113]:

$$\Omega \cdot \nabla I(\Omega) = kI_b(T) - \beta I(\Omega) + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\Omega') \varphi(\Omega', \Omega) d\Omega' \quad (2-36)$$

где $I(\Omega)$ – интенсивность излучения в заданной точке в направлении Ω ,
 T – температура, k – коэффициент поглощения, σ_s – коэффициент рассеяния,
 $\beta = k + \sigma_s$ – коэффициент экстинкции.

Интенсивность излучения абсолютно черного тела:

$$I_b(T) = \frac{n^2 \sigma T^4}{\pi} \quad (2-37)$$

где n – коэффициент преломления

Функция $\varphi(\Omega', \Omega)$, определяющая вероятность того, что луч из направления Ω' отразится в направлении Ω , весьма сложным образом зависит от материала среды [113]. Используется аппроксимация, в которой данная функция определяется через косинус угла рассеяния μ_0 . [114]

Искомой величиной является падающее излучение G , определяемое формулой:

$$G = \int_0^{4\pi} I(\Omega) d\Omega \quad (2-38)$$

В данной задаче стенки принимаются за непрозрачные, с диффузионным отражением, и испускающие в среду, по направлению Ω , излучение интенсивностью $I_{bnd}(\Omega)$, которое равно [113]:

$$I_{bnd}(\Omega) = \varepsilon_w I_b(T) + \frac{\rho_b}{\pi} q_{out} \text{ для всех } \Omega \text{ для которых } \vec{n} \cdot \Omega < 0 \quad (2-39)$$

где ε_w - коэффициент излучения с поверхности, $\rho_b = 1 - \varepsilon_w$ диффузное отражение, \vec{n} – вектор внешней нормали, q_{out} – тепловой поток, приходящий на стенку

Излучение распространяется по любым направлениям по причине того, что угловое пространство непрерывно. Для возможности численных решений вышеописанных уравнений требуется провести дискретизацию углового пространства.

Метод дискретных ординат предполагает разделение углового пространства на $n = N(N + 2)/2$ отдельных направлений, что приводит к получению набора направлений. В результате чего после дискретизации интегрирования по направлению заменяются суммами по дискретным направлениям [113] [115]:

$$\int_0^{4\pi} I(\Omega)\Omega d\Omega \approx \sum_{j=1}^n w_j I_j \quad (2-40)$$

В зависимости от числа N , получается набор из n зависимых переменных, каждая из которых входит в следующее уравнение:

$$\Omega_i \cdot \nabla I_i = kI_b(T) - \beta I_i + \frac{\sigma_s}{4\pi} \sum_{j=1}^n w_j I_j \varphi(\Omega_i, \Omega_j) \quad (2-41)$$

2.6. Определение эффективности фотохимического реактора на основе результатов моделирования физических процессов

Последним этапом расчета является расчет собственно эффективности фотохимического реактора. Она определяется по дозе излучения, набранной каждой частицей в результате прохождения фотохимического реактора и соотношением ее с дозой, необходимой для деструкции данного вида

загрязнителя. Для ее расчета используются результаты в каждом из предыдущих разделов.

На основании расчетов разделов 2.2 и 2.3 рассчитывается N траекторий частиц в виде табличных значений $x_i(t)$ и $y_i(t)$, также известно время пребывания частицы в реакторе t_i . Дискретизация по времени составляет $\frac{1}{\delta \cdot f}$ с, где f , Гц – частота следования вспышек лампы, а δ – коэффициент, характеризующий точность учета импульсного характера излучения, целое число не может быть меньше единицы (пояснения см. далее).

На основании расчетов разделов 2.4 и 2.5 рассчитывается поле падающего излучения $G(x, y)$, которое однозначно характеризует дозу, набираемую частицей. Для исключения влияния испускаемого за счет собственной температуры излучения (см. 2.5) для всей системы температура тел и поверхностей принудительно принимается равной 0.1 К.

Особенностью используемого источника излучения является то, что он работает в импульсно-периодическом режиме. Следовательно, использовать стандартную методику расчета дозы, набираемой частицей, невозможно. Отличие заключается в том, что в стандартных методиках частица загрязнителя набирает дозу непрерывно с каждым шагом по времени [101] [100]. В данном случае доза набирается дискретно, т.к. частица облучается лишь в течение нескольких временных шагов, в остальное время никакого воздействия не оказывается. Еще одна особенность импульсно-периодического излучения заключается в заранее неизвестном положении частицы в момент, когда она будет облучена первый раз, пренебрежение данным фактом может значительно исказить результаты расчета.

Была предложена следующая методика, учитывающая особенности источника излучения. 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 (использовать величину δ менее 10 не рекомендуется). 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. Графические пояснения к изложенной методике приведены на рис. 2-13.

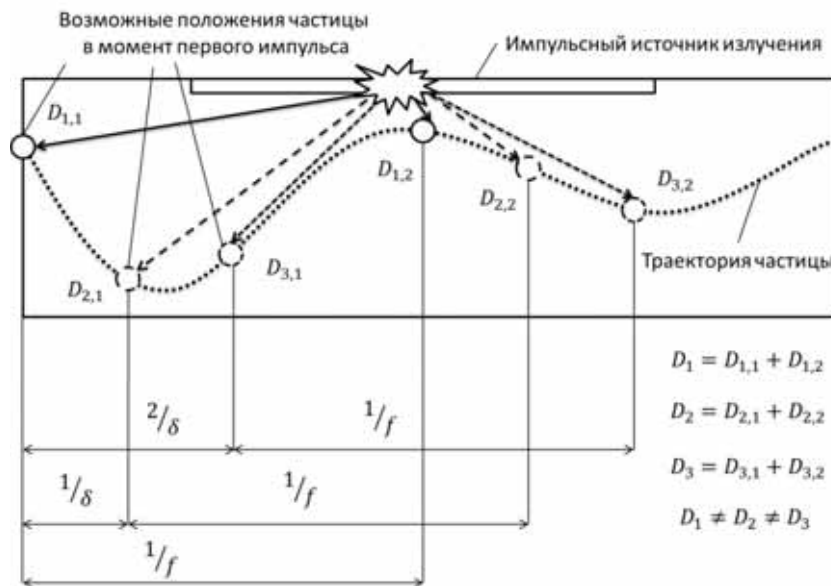


Рисунок 2-13 Схема расчета воздействия импульсного источника на частицу загрязнителя

Доза, набираемая каждой частицей D_i , равна:

$$D_k = \sum_{j=0}^{ceil(f \cdot t_i)} G \left[x \left(\frac{j}{f} + \frac{k}{\delta f} \right), y \left(\frac{j}{f} + \frac{k}{\delta f} \right) \right] \cdot \tau, k = 0.. \delta \quad (2-42)$$

$$D_i = \min(D_k) \quad (2-43)$$

Вторым принципиальным отличием импульсных источников излучения от ртутных ламп низкого давления является спектр излучения. В расчетах для ртутных ламп низкого давления эффектами, вызванными изменениями коэффициентов на различных длинах волн, либо пренебрегают [49], используя некие усреднённые интегральные показатели, либо, что более правильно, используют значения на длине волны 254 нм [100].

Для импульсной ксеноновой лампы введение учёта эффектов от спектральных характеристик, может повысить точность расчета эффективности фотохимического реактора. Учет спектральных характеристик среды может быть выполнен непосредственно в системах численного моделирования посредством реализованного там функционала [114]. В этом случае поле падающего излучения $G(x, y)$ будет рассчитываться для набора ключевых длин волн λ_n , которые выбираются на основании спектра поглощения предполагаемого загрязнителя. Учет спектра поглощения загрязнителя выполняется посредством введения весовой функции $J(\lambda_n)$, которая формируется на основе уравнения:

$$\sum J(\lambda_n) = 1 \quad (2-44)$$

Тогда доза, набираемая каждой частицей D_i , равна:

$$D_k = \sum_{j=0}^{ceil(f \cdot t_i)} \sum_n J(\lambda_n) G \left[x \left(\frac{j}{f} + \frac{k}{\delta f} \right), y \left(\frac{j}{f} + \frac{k}{\delta f} \right), \lambda_n \right] \cdot \tau, k = 0.. \delta \quad (2-45)$$

$$D_i = \min(D_k) \quad (2-46)$$

Предложенная методика несколько занижает эффективность фотохимического реактора, т.к. во всех расчетах используются минимальные значения величин, а не средние. Однако ее применение позволяет

утверждать, что эффективность разработанного фотохимического реактора не будет ниже расчетного.

Эффективность реактора η_r определяется из соотношения количества частиц N_d , получивших дозу, превышавшую необходимую для их разложения к общему числу частиц:

$$\eta_r = \frac{N_d}{N} \quad (2-47)$$

2.7. Экспериментальная проверка разработанной расчетной модели

Для определения корректности предлагаемой расчетной модели был проведен эксперимент по сравнению полученных результатов с экспериментальными данными.

Результатом выбора геометрии фотохимического реактора стала конструкция перегородок, приведенная на рис. 2-14. Дальнейший расчет выполняется для данной конструкции, и под словами «оптимальная» понимается именно она. Следует отметить, что расположение перегородок (расстояние между ними), приведенное на рис. 2-14, подобрано под скорость жидкости на входе, равную 0,1 м/с.

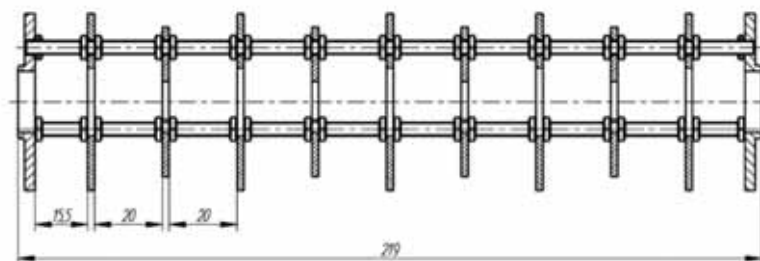
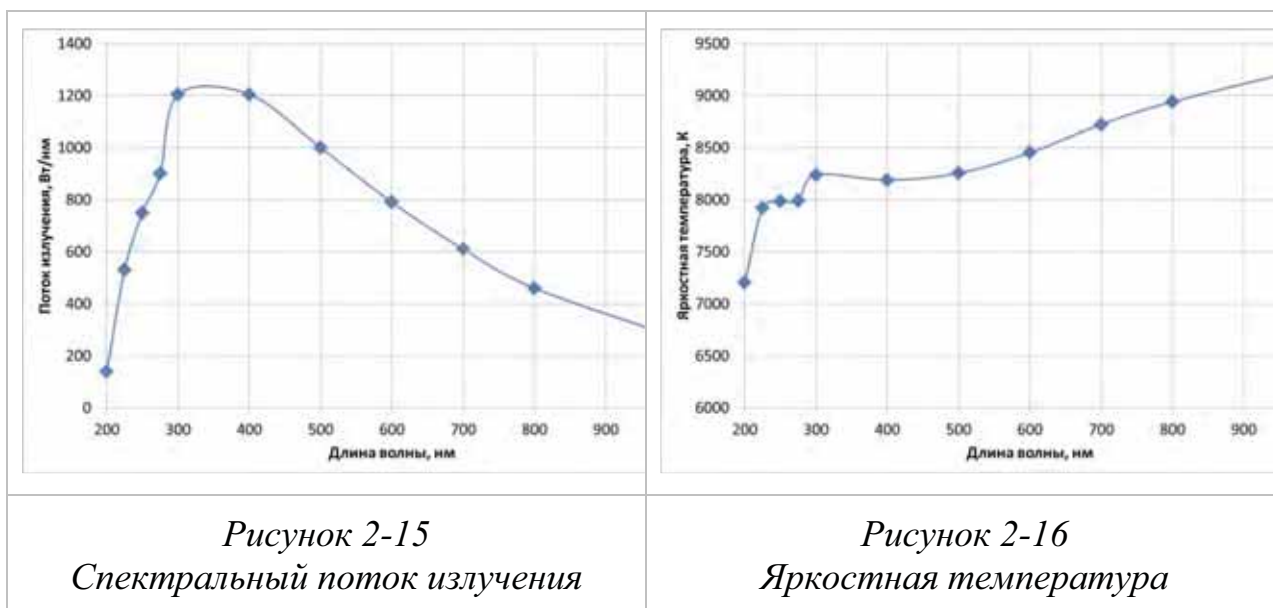


Рисунок 2-14 Оптимизированная конструкция фотохимического реактора

Предварительные расчеты показали, что, несмотря на несколько больший спектральный КПД лампы ИНП 7/80 в УФ области, общая эффективность фотохимического реактора на ее основе снижена по

сравнению с лампой ИНП 7/120 по причине меньшей длины межэлектродного промежутка. Поэтому в качестве источника излучения была выбрана лампа ИНП 7/120 (разрядное напряжение 1000В, емкость конденсаторной батареи 200 Дж).

Были получены следующие параметры источника излучения рис. 2-15 и 2-16:



Дальнейший расчет проводился для двух конфигураций реактора: «без перегородок» и «оптимальный». Граничными условиями являлись: скорость потока на входе в реактор (0.1 м/с), коэффициент поглощения воды (70 м^{-1}), удельная мощность потока излучения с поверхности источника ($\sim 2 \text{ МВт/м}^2$), частота следования импульсов 1 Гц. Далее приведены результаты расчетов конструкций реакторов. На рис. 2-17 приведено поле излучения для двух конфигураций фотохимических реакторов. На рис. 2-18 приведено поле скоростей потока для тех же конфигураций. На рис. 2-19 приведены траектории частиц загрязнителя для тех же конфигураций.

На рис. 2-20 приведены дозы УФ излучения (200-300нм), набираемые разными частицами при прохождении фотохимического реактора при частоте облучения 1 Гц. Данные представлены в виде спектра, где частицы сгруппированы по дозам.

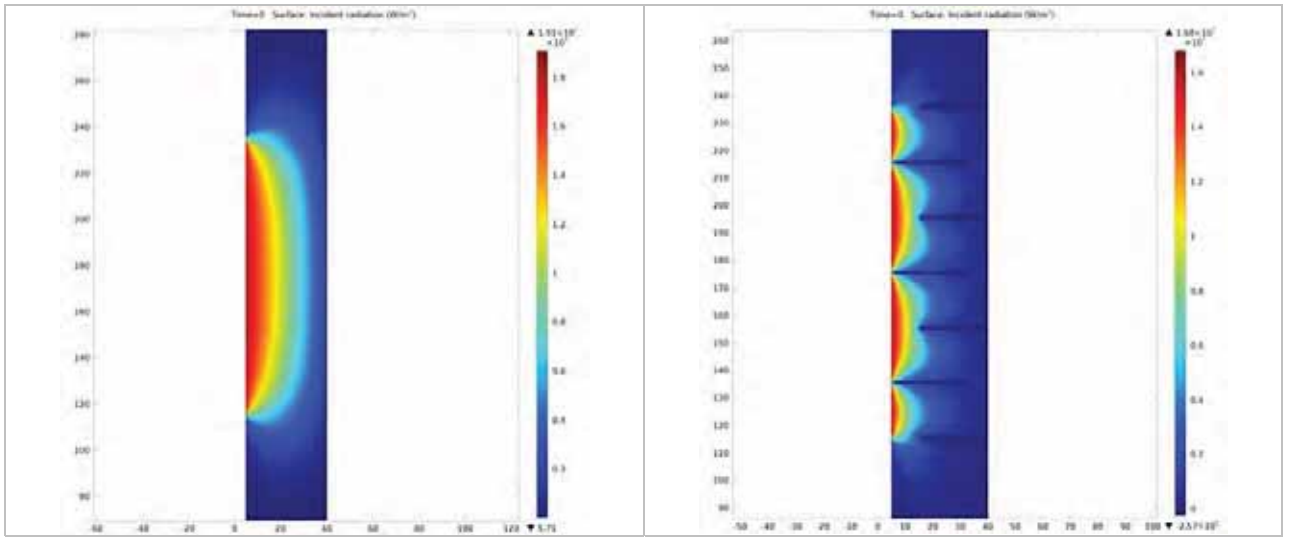


Рисунок 2-17 Поле излучения.

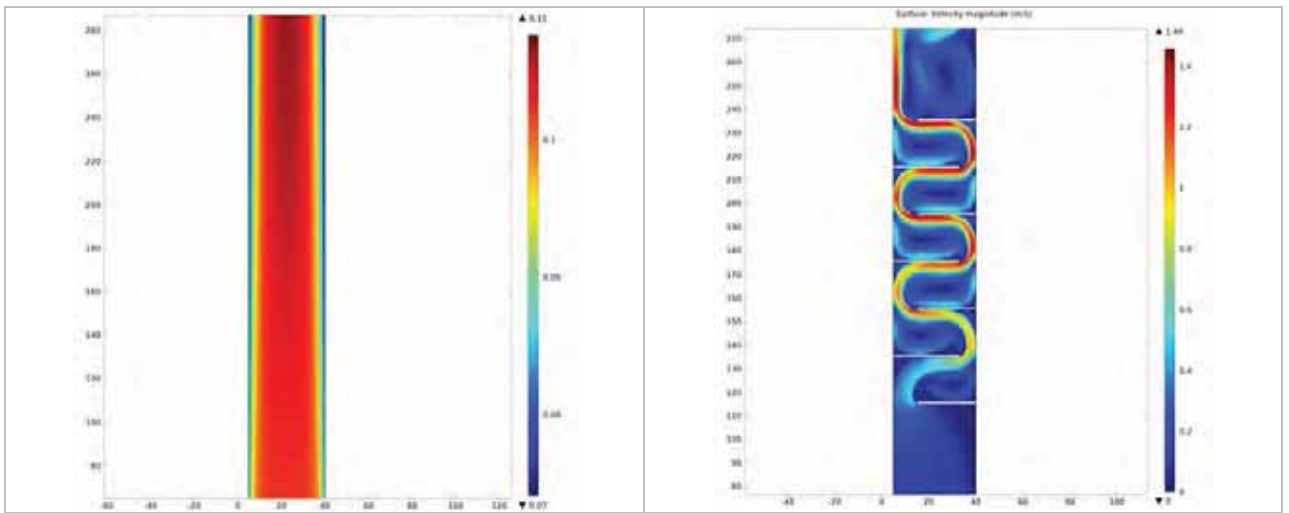


Рисунок 2-18 Поле скоростей потока.

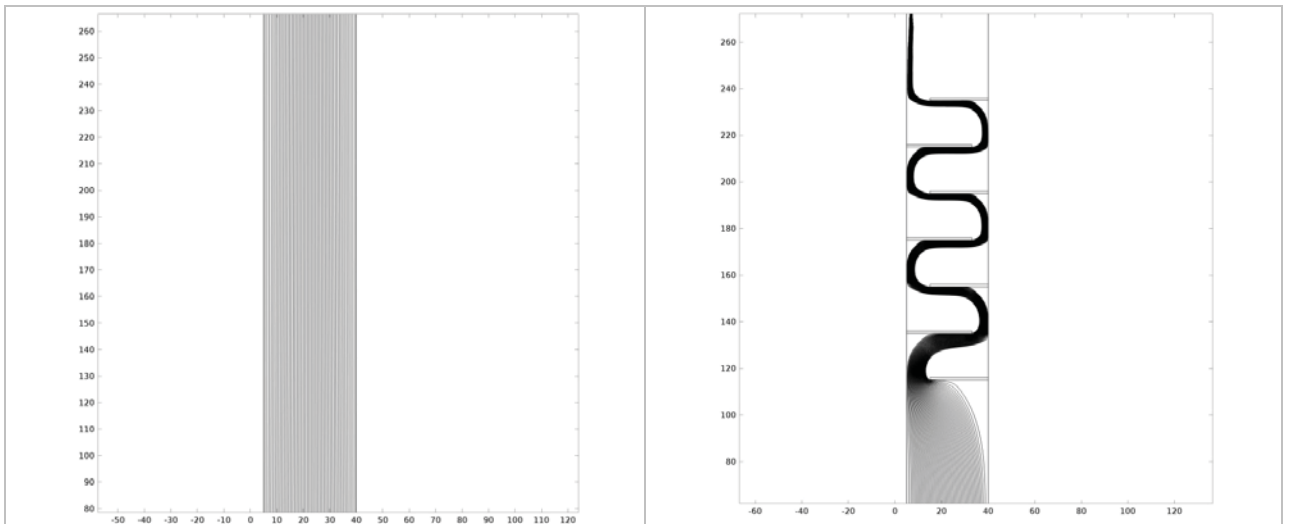
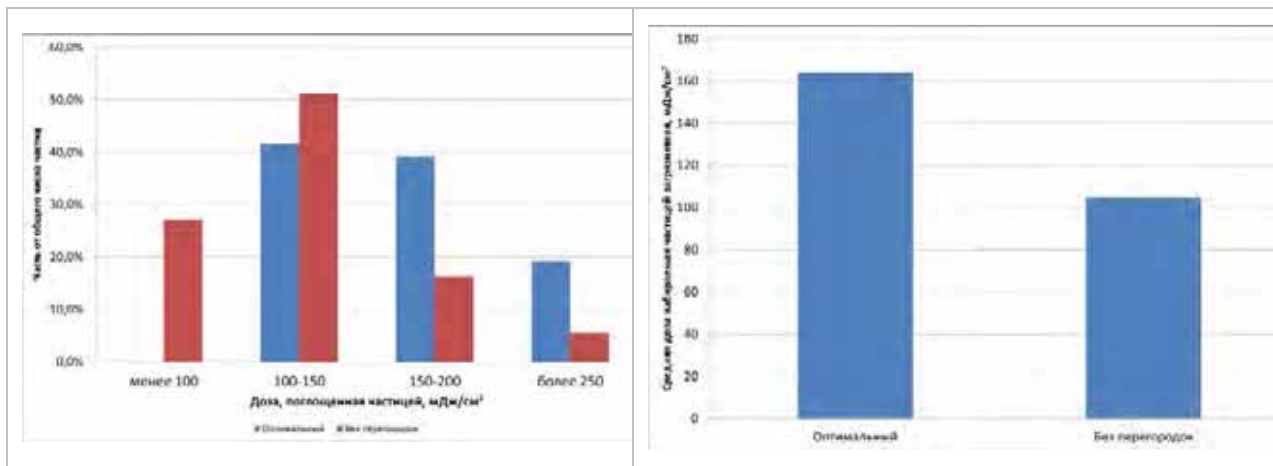


Рисунок 2-19 Основные траектории частиц

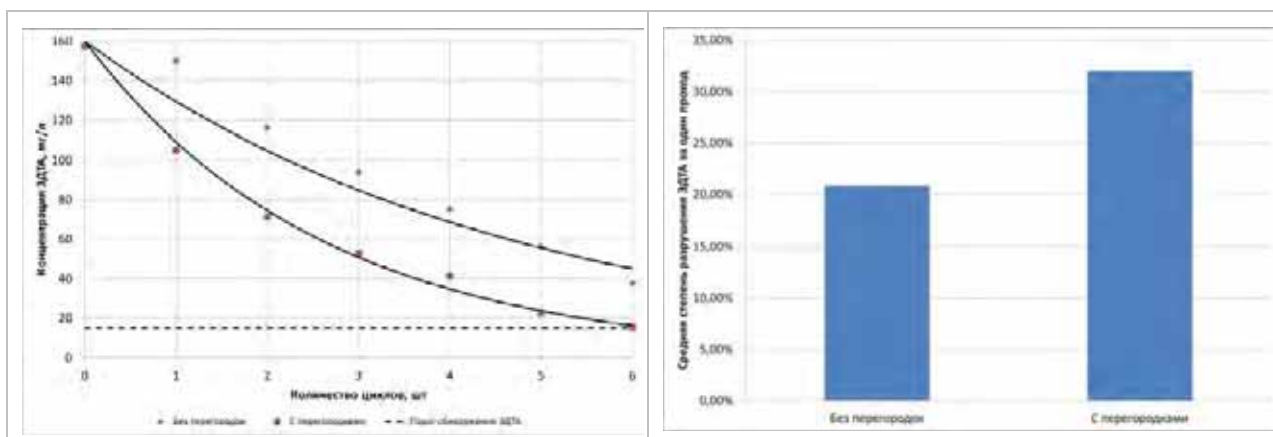
Для оценки эффективности устройства по разрушению определенных соединений требуется знать дозу, необходимую для деструкции конкретного вещества. Поэтому в качестве критерия сравнения устройств была выбрана средняя доза. По средней дозе (рис. 2-21) оптимальный реактор превосходит реактор без перегородок ~35%.



*Рисунок 2-20
«Спектр» доз набираемых частицами*

*Рисунок 2-21
Средняя доза набираемая частицей в фотохимических реакторах разных конструкций.*

Экспериментальная проверка проводилась на оборудовании, описанном в разделе 3.1. Из рис. 2-22 видно, что реактор с перегородками показывает лучший результат по разрушению ЭДТА.



*Рисунок 2-22
Сравнение эффективности фотохимических реакторов*

*Рисунок 2-23
Средняя степень разрушения ЭДТА при единичном проходе через фотохимический реактор.*

В среднем за один проход в реакторе без перегородок разрушается ~20%, а в реакторе с перегородками ~32% ЭДТА (рис. 2-23). Разница в степени разрушения между двумя конструкциями фотохимических реакторов составляет ~35%, что хорошо коррелирует с результатом, полученным в результате выполнения расчетов.

2.8. Выводы по главе

Впервые была разработана расчетная модель для описания фотохимического реактора на основе импульсного источника высокоинтенсивного излучения сплошного спектра. Рассмотрены по отдельности все важнейшие физические процессы происходящие внутри реактора. Теоретически исследованы процессы течения жидкости и движения частиц. Для расчета излучательных характеристик импульсной ксеноновой лампы подобрана методика, основанная как на положениях физики газового разряда, так и на ряде хорошо зарекомендовавших себя эмпирических зависимостей. Фотометрическая задача решена сведением к задаче теплообмена излучением в поглощающей среде.

Проведен выбор конструкции фотохимического реактора. Он выполнялся путем максимизации минимальной дозы, набираемой частицей загрязнителя при прохождении активной зоны фотохимического реактора. На основе заданных скорости потока, оптических свойств среды и загрязнителя определялись: форма и расположение дефлекторов потока, а также тип и условия энергопитания импульсной ксеноновой лампы.

Верификация модели проведена путем экспериментального сравнения эффективности двух типов конструкции фотохимических реакторов при заранее заданных скоростях потока с использованием в качестве загрязнителя раствора ЭДТА концентрацией 100 мг/л. Показано, что расчетный прирост эффективности оптимизированного реактора составил порядка 35%. что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

3. Процессы взаимодействия высокоинтенсивных потоков импульсного оптического излучения сплошного спектра и органических соединений

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

3.1.1. Конструкция и описание работы экспериментального оборудования

Стенд для проведения экспериментов в стационарном режиме

Экспериментальный стенд был выполнен в виде металлического ящика с дверцей, внутри которого на верхней стенке закреплены две УФ-лампы различных типов: бактерицидная ртутная лампа низкого давления Osram PURITEC HNS 15W и импульсная ксеноновая лампа ИНП-7/120. Внутренняя поверхность ящика покрашена черной краской для снижения влияния отражённого излучения. Схема стенда приведена на рис. 3-1. Расстояние от источника излучения до чашки Петри изменялась в различных экспериментах, о чем указано в каждом разделе.

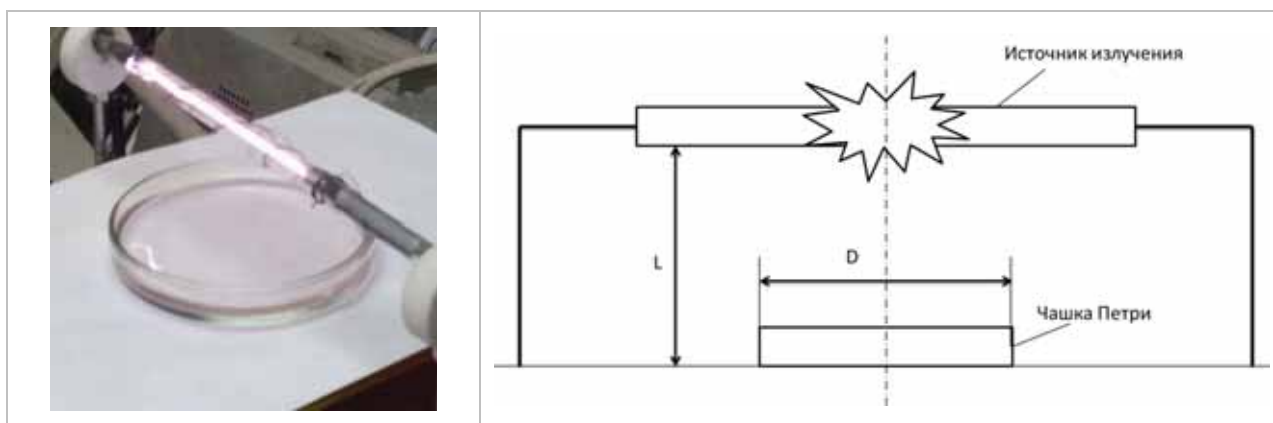


Рисунок 3-1
Фотография и схема экспериментального стенда

Стенд для проведения экспериментов в динамическом режиме с использованием озона

Состав стенда

Гидравлическая схема стенда приведена на рис. 3-2

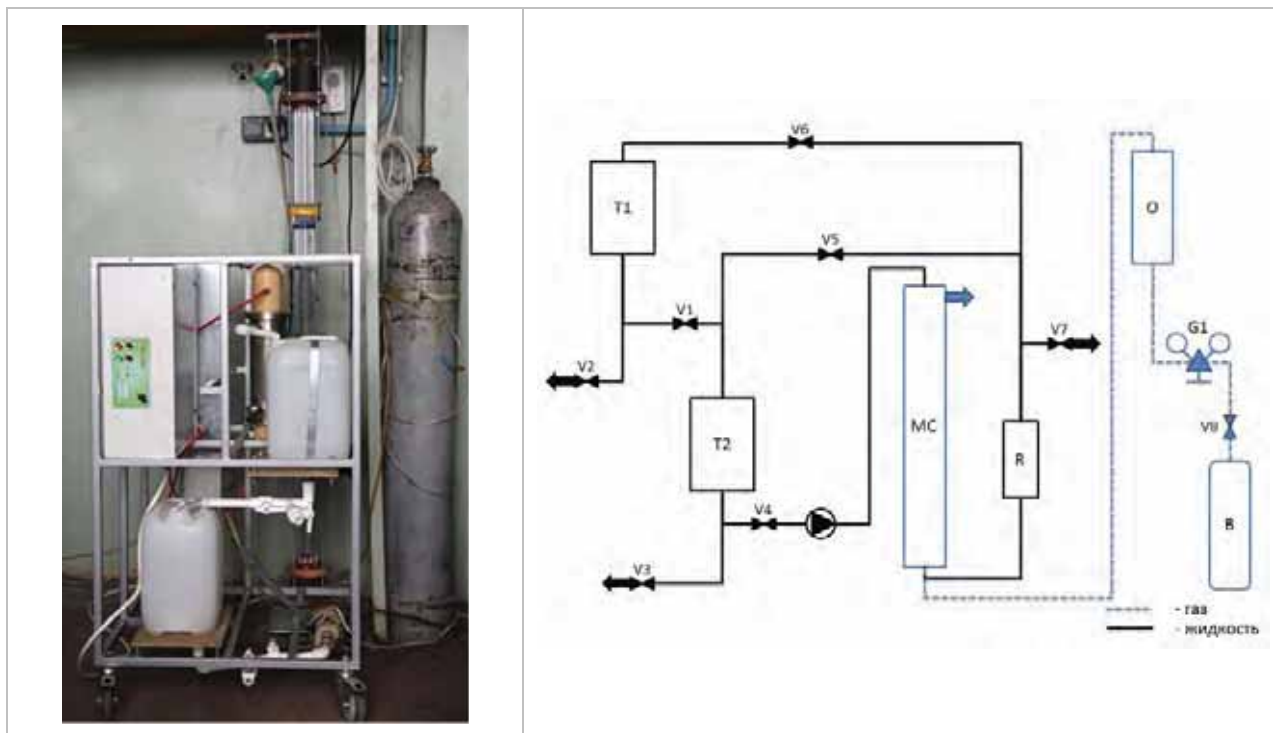


Рисунок 3-2

Фотография и гидравлическая схема экспериментального стенда.

В состав стенда входят:

- два приемных бака, верхний (Т1) и нижний (Т2);
- циркуляционный насос (Р1), предназначенный для прокачки обрабатываемого раствора;
- фотохимический реактор (R) с импульсной ксеноновой лампой ИНП 7/120, предназначенный для фотоокислительной деструкции модельных растворов ЖРО;
- колонна смешения (MC) предназначенная для повышения эффективности растворения озона в воде;

- озонатор (O), генерирующий озон высокой концентрации³;
- кислородный баллон (B) с запорным вентилем V8, питающий озонатор;
- газовый редуктор (G1);
- блок питания лампы (S1);

Стенд предусматривает работу как в рециркуляционном, так и прямоточном режимах обработки растворов ЖРО.

Описание работы стенда

Обрабатываемый раствор заливается в верхний приемный бак T1, перемешивание осуществляется посредством работы стенда в режиме рециркуляции.

Для отбора первичной пробы на короткое время открывается кран V2.

Основной рабочей емкостью является нижний приемный бак T2, обрабатываемая жидкость передается в него из верхнего бака T1 посредством открытия крана V1.

В прямоточном режиме работы необходимая часть обрабатываемого раствора подается из бака T2, и обработанный раствор поступает на слив для анализа.

Для функционирования в данном режиме требуется следующая установка кранов: V1, V2, V3, V5, V7 – закрыты; V4, V6 – открыты.

Насос P1 включается не ранее чем через одну минуту после открытия кранов V4, V6. Это время необходимо для начального заполнения системы обрабатываемой жидкостью. После этого включается блок питания импульсной лампы реактора. Жидкость поступает в верхнюю часть колонны смешивания MC и, проходя через нее, попадает в фотохимический реактор R.

³ Система озонирования и колонна смешения разрабатывалась и изготавливалась в ИФХЭ РАН им. Фрумкина.

Одновременно с открытием кранов V4 и V6, открывается кран V8 на баллоне В и включается озонатор О, который выходит на режим работы за время от 10 до 15 с, и поток газа начинает поступать в нижнюю часть колонны смешения МС. Газовый редуктор G1 должен быть отрегулирован заранее, таким образом, чтобы озон, генерируемый озонатором, полностью растворялся в обрабатываемом растворе.

Отбор проб может осуществляться как через кран V2, так и через кран V7. Для проведения повторного цикла вода из бака T1 переводится в бак T2 открытием крана V1. Слив отработанной воды проводится через кран V3.

В циркуляционном режиме работы обрабатываемый раствор подается из бака T2 и обработанная поступает снова в бак T2.

Для функционирования в данном режиме требуется следующая установка кранов: V1, V2, V3, V6, V7 – закрыты; V4, V5 – открыты. Слив отработанной воды проводится через кран V3.

Для промывки стенда в приемную емкость T1 заливается чистая вода и производится промывка стенда в проточном режиме работы. Слив воды осуществляется через кран V3.

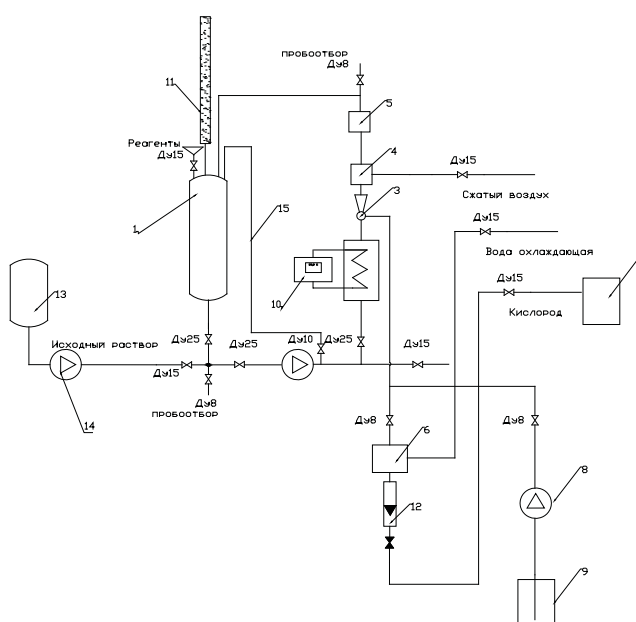
Порты кранов V2, V3 и V7 также предназначены для присоединения к стенду дополнительного очистного оборудования, например, фильтрационного.

Стенд для проведения экспериментов в динамическом режиме с использованием пероксида водорода

Проверка удаления органических веществ из растворов различными физико-химическими методами проводилась на опытном стенде, расположенном в помещении станции переработки радиоактивных отходов Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН).

Испытания проводили по следующей методике: в приемный бак (1) емкостью 125 л принимали исходный раствор в количестве 100-105л до

срабатывания сигнализатора верхнего уровня. При помощи насоса (2) исходный раствор циркулировал последовательно через ультразвуковой (4) и ультрафиолетовый (5) реакторы. Подачу раствора перекиси водорода в циркулирующий раствор осуществляли дозирующим насосом (8) из емкости (9). Для проведения озонирования озоно-кислородную смесь (ОКС) из озонатора (6) подавали через эжектор (3) в циркулирующий раствор. Концентрация озона в ОКС - около 140 мг/л, расход ОКС- 20 л/час, общее количество подаваемого озона- 2,8 г/час.



1. Бак приема и обработки; 2. Насос циркуляционный; 3. Эжектор; 4. Ультразвуковой реактор; 5. Ультрафиолетовый реактор; 6. Озонатор; 7. Кислородный баллон; 8. Насос-дозатор перекиси водорода; 9. Емкость перекиси водорода; 10. Проточный водонагреватель с терморегулятором; 11. Фильтр-дожигатель озона; 12. Игольчатый кран и ротаметр тонкой регулировки подачи кислорода; 13. Бак подготовки исходного раствора; 14. Насос исходного раствора; 15 - байпас

Рисунок 3-3

Гидравлическая схема опытного стенда

В качестве исходного раствора использовали модельный раствор, содержащий 4 г/л нитрата натрия и Трилон Б - 72-100 мг/л (по этилендиаминтетраацетат - иону), рН=8,6-10,0. В процессе испытаний через определенные промежутки времени отбирали пробы циркулирующего раствора и измеряли концентрацию Трилона Б в растворе. По полученным

результатам анализов определяли зависимость степени разложения Трилона Б от времени обработки. Концентрацию Трилона Б определяли фотометрическим методом по уменьшению окраски сульфосалицилатного комплекса Fe(III) при длине волны 502нм. Концентрацию перекиси водорода в растворе определяли фотометрическим методом по окраске комплекса перекиси водорода с сульфатом Ti(IV) при длине волны 412 нм. Фотометрические измерения проводили с использованием фотоколориметра «Экотест-2020». Измерение рН растворов проводили иономером .

Стенд для проведения экспериментов в динамическом режиме на реальных растворах содержащих $^{60}\text{Co}^4$

Состав стенда

Стенд за исключением части, касающейся фотохимического реактора, разрабатывался и изготавливался на ФГУП «Красная Звезда». Схема стенда приведена на рис. 3-4.

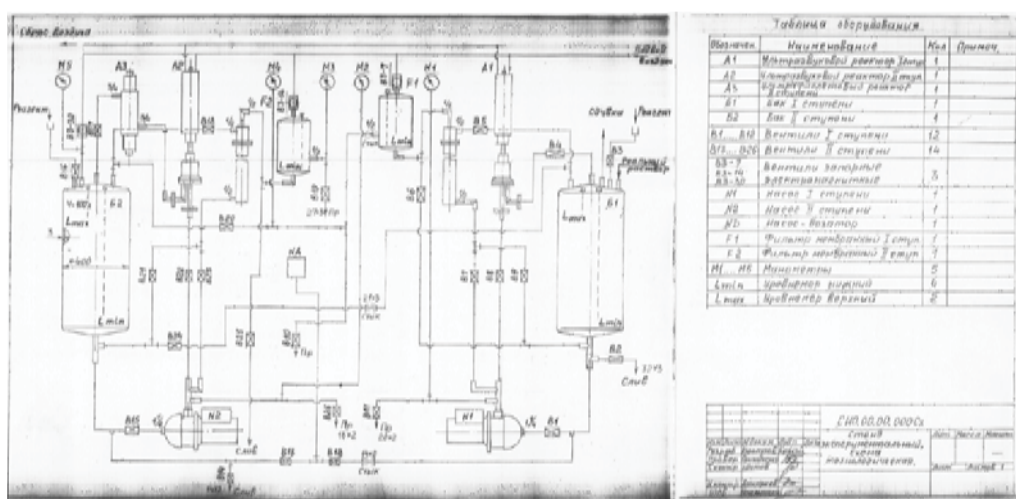


Рисунок 3-4

Схема стенда для проведения экспериментов в динамическом режиме.

⁴ Данный параграф подготовлен на основании «Программы и методики испытаний «Стенд для отработки технологических режимов очистки растворов от органических соединений», разработанной ФГУП «Красная Звезда».

Описание работы стенда

Методика проведения экспериментов следующая:

- заполнить бак 1 до срабатывания датчика верхнего уровня в баке модельным раствором состава, г/л: нитрат натрия-3,0; Трилон Б – 0,5 (0,4 - по ЭДТА), рН= 10,0-10,5 (корректировка рН раствором гидроксида натрия) и нагреть до температуры 45-50°C;
- включить циркуляционный насос 2 по линии бак 1 – насос 2 – эжектор – УЗ генератор – УФ реактор – бак 1 для обеспечения циркуляции модельного раствора;
- в циркулирующий раствор ввести 30% раствор перекиси водорода из расчета 0,5-1,0л H₂O₂ на 1 м³ обрабатываемого раствора насосом дозатором перекиси водорода из емкости перекиси водорода;
- каждые 15 минут после введения перекиси водорода проводится отбор пробы раствора после УЗ реактора на содержание Трилона Б. Определение Трилона Б проводят объемным методом с использованием соли висмута.

В исходные растворы, содержащие Трилон Б, а также подвергнутые обработке, вносят метку радионуклида ⁶⁰Со и выдерживают в течение не менее 5 дней для установления равновесия. Затем в растворы вносят раствор сульфата железа в количестве 10-50 мг/л по железу для образования осадка гидроксида железа, перемешивают и фильтруют, либо через бумажный фильтр, либо через микрофильтрационную мембрану с размером пор 200нм. Полученный фильтрат анализируют на содержание ⁶⁰Со и определяют степень очистки раствора от кобальта.

3.1.2. Определение основных характеристик процесса разрушения ЭДТА

Исследования, описанные в разделе, проводились в стационарном режиме. Под стационарным режимом в данной работе понимается обработка жидкости, находящейся в открытой емкости, источником облучения, расположенным на некотором расстоянии от поверхности воды. Эксперименты проводились с небольшими объемами растворов в чашках Петри с толщиной слоя 5-15 мм. Во время обработки раствор не перемешивается.

Сравнение эффективности импульсной ксеноновой лампы и ртутной лампы низкого давления

В экспериментах использовались стандартная ртутная лампа Osram PURITEC HNS 15W и ксеноновая лампа ИНП-7/120. Облучаемые растворы наливались в чашки Петри и располагались под УФ лампами на расстоянии 25см. Толщина растворов составляла 10 мм. Доминирующим излучением ртутной лампы является линия с длиной волны 254нм. Плотность мощности излучения на поверхности растворов в случае облучения ртутной лампой составляла 6,87 мВт/см². В экспериментах с облучением ксеноновой лампой частота импульсов составляла 1 Гц при длительности импульса УФ-излучения на полувысоте 157 мкс. Спектр излучения ксеноновой лампы сплошной. Средняя плотность мощности излучения в спектральном диапазоне 200-300нм на поверхности растворов составляла 12,4 мВт/см².

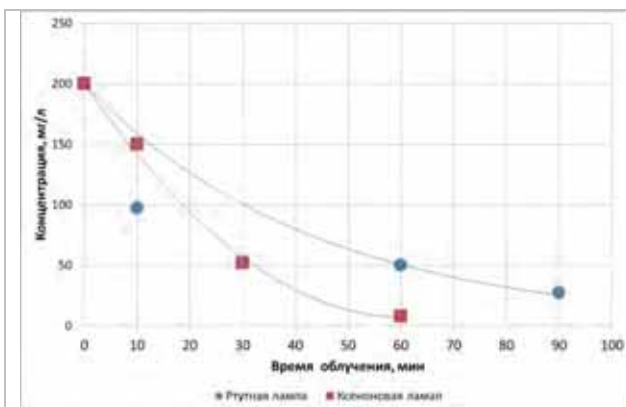
Для приготовления рабочих растворов использовалась дистиллированная вода. Раствор ЭДТА готовился из фиксанала. Для приготовления комплекса ЭДТА-Со использовалась соль $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки ХЧ. В экспериментах использовалась перекись водорода марки А (ТУ 2123-002-25665344-2008). В большинстве экспериментов рН растворов задавалось в интервале 10-11 при помощи щелочи NaOH. Известно [116] [117], что

перекись водорода склонна к разложению в щелочной среде. В связи с этим растворы готовили непосредственно перед экспериментами, и перед каждой серией экспериментов проводили контроль начальной концентрации реагентов. Кроме этого, следует отметить, что в щелочной среде ионы двухвалентного кобальта вступают в реакцию с ионами гидроксила, образуя плохо растворимый гидроксид кобальта, который выпадает в осадок. Добавление ЭДТА к данному раствору приводит к связыванию иона кобальта в комплекс ЭДТА-Со и устранению осадка. Но если затем к раствору добавить перекись водорода, то комплекс ЭДТА-Со разрушается и вновь образуется выпадающий в осадок гидроксид кобальта. В связи с этим серия экспериментов по фотолитическому разложению комплекса ЭДТА-Со в присутствии перекиси водорода проводилась в отсутствие в растворе гидроксида натрия при рН равном 6,3. Исходные концентрации ЭДТА и ЭДТА-Со составляли 100 мг в литре. В экспериментах с использованием перекиси водорода ее исходная концентрация составляла 200 мг в литре. Такое соотношение концентраций ЭДТА и перекиси водорода, как известно из литературы [76], является близким к оптимальному при фотолитическом окислении ЭДТА в присутствии перекиси водорода.

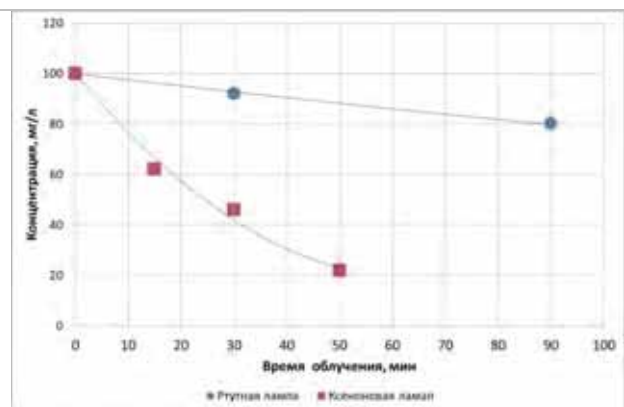
При проведении экспериментов осуществлялся контроль концентраций перекиси водорода, ЭДТА и комплекса ЭДТА-Со. Контроль концентрации перекиси водорода производили ее титрованием раствором перманганата калия в кислой среде [117]. Концентрацию ЭДТА определяли титрованием раствором соли магния с индикатором эриохромом черным Т, то есть, титрованием обратным обычно применяемому для определения жесткости природных вод. Концентрацию комплекса ЭДТА-Со определяли титрованием солью висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с индикатором пирокатехиновым фиолетовым в кислой среде. На рисунках 3-5-3.17 представлены полученные кинетические зависимости. Все зависимости довольно хорошо описываются в рамках мономолекулярной реакции:

$$C = C_0 \cdot e^{(-k \cdot t)} \quad (3-1)$$

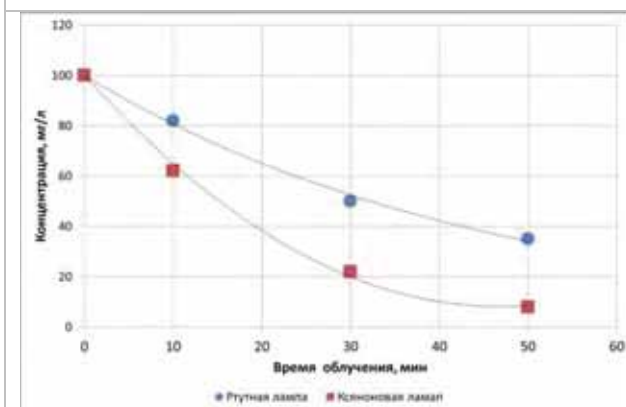
где C_0 – начальная концентрация реагента, C – текущая концентрация реагента, t – время, k – константа скорости реакции. Обработка экспериментальных результатов в координатах $\ln(C_0/C) - t$ представлена на рисунках.



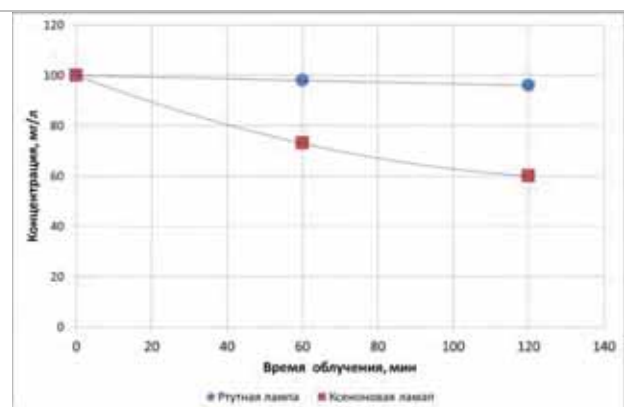
*Рисунок 3-5
Разложение H₂O₂ в
фотоокислительном процессе*



*Рисунок 3-6
Разложение ЭДТА в
фотоокислительном процессе*



*Рисунок 3 8
Разложение ЭДТА в
комбинированном процессе УФ+H₂O₂*



*Рисунок 3 9
Разложение комплекса Со-ЭДТА в
комбинированном процессе УФ+H₂O₂*

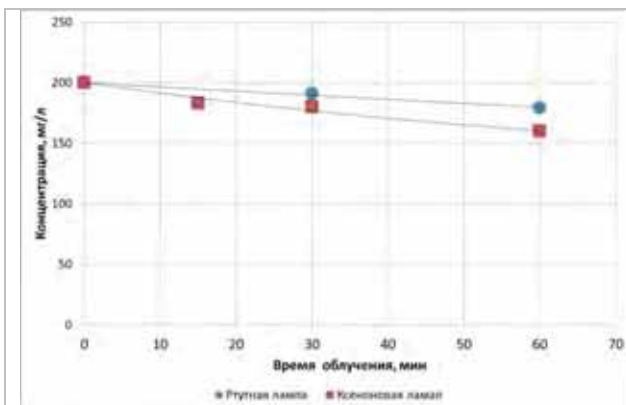


Рисунок 3 10
Расход пероксида водорода в комбинированном процессе УФ+H₂O₂ при разложении комплекса Со-ЭДТА

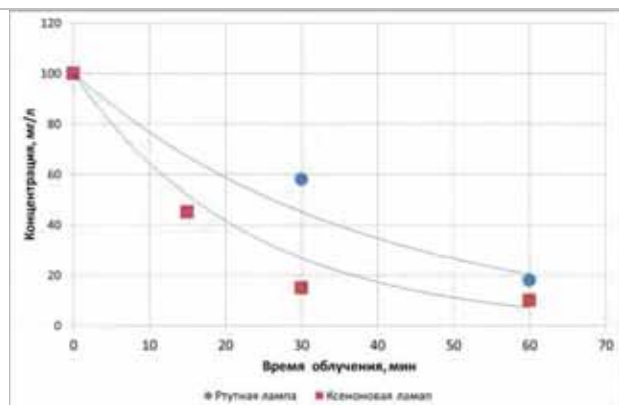


Рисунок 3 11
Разложение комплекса Со-ЭДТА в комбинированном процессе УФ+H₂O₂

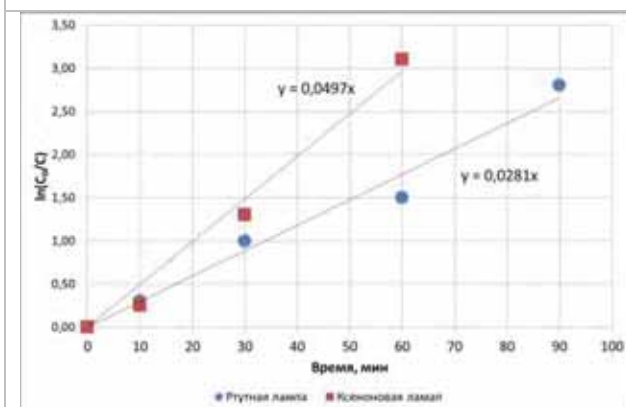


Рисунок 3 12
Разложение пероксида водорода под действием УФ-излучения

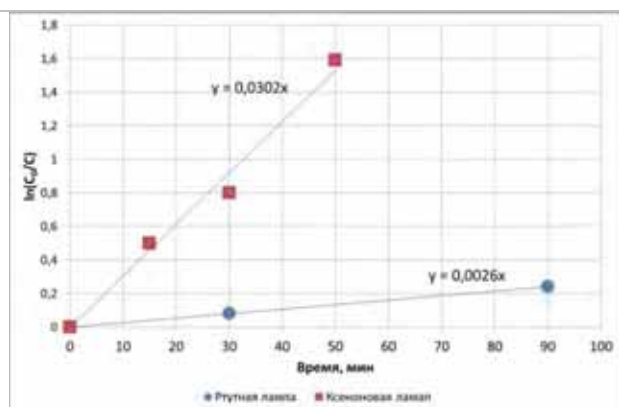


Рисунок 3 13
Разложение ЭДТА под действием УФ-излучения

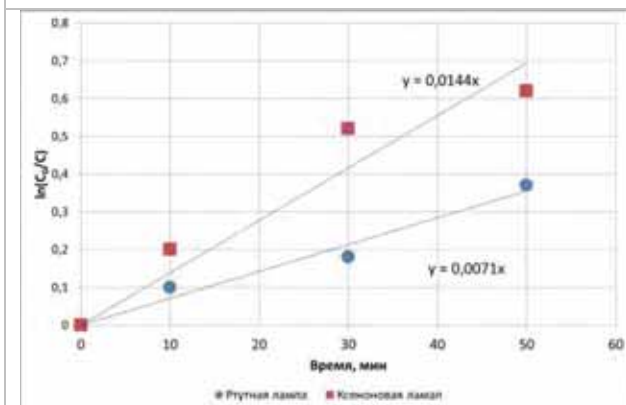


Рисунок 3 14
Разложение ЭДТА в комбинированном процессе УФ+H₂O₂

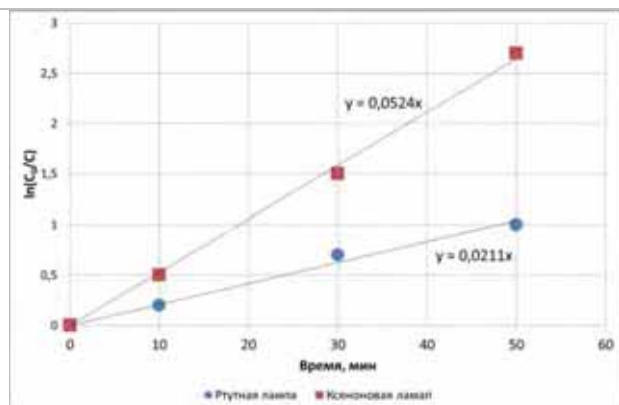


Рисунок 3 15
Расход пероксида водорода в комбинированном процессе УФ+H₂O₂

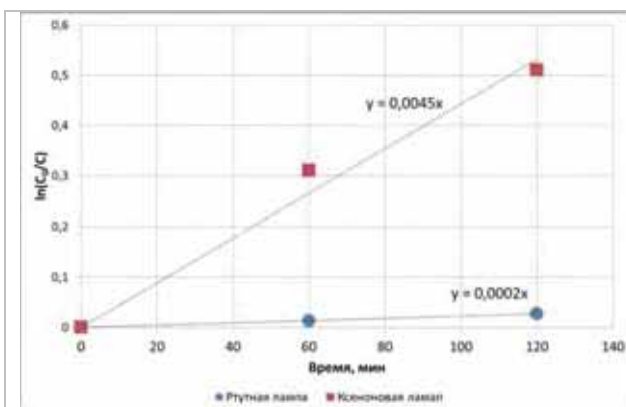


Рисунок 3 16
Разложение комплекса Со-ЭДТА

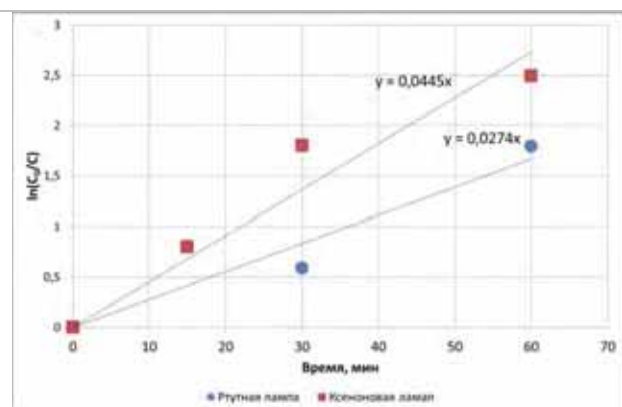


Рисунок 3 17
Разложение комплекса Со-ЭДТА и расход пероксида водорода в комбинированном процессе УФ+H₂O₂

Тангенсы наклона полученных зависимостей представляют эффективные константы скорости расходования реагентов. Полученные константы представлены в табл. 3-1.

Таблица 3-1
Эффективные константы реакций

Вещество	Ртутная лампа		Ксеноновая лампа	
	K _{H₂O₂} , 1/мин	K _{ЭДТА} , 1/мин	K _{H₂O₂} , 1/мин	K _{ЭДТА} , 1/мин
H ₂ O ₂	0,0281	-	0,0497	-
ЭДТА	-	0,0026	-	0,0302
ЭДТА+H ₂ O ₂	0,0071	0,0211	0,0144	0,0524
ЭДТА-Со	-	0,0002	-	0,0045
ЭДТА-Со+H ₂ O ₂	0,0019	0,0274	0,0041	0,0445

Полученные результаты позволяют оценить расход перекиси водорода при фотолитическом окислении ЭДТА и ЭДТА-Со в присутствии перекиси водорода. Из соотношения и из данных табл. 3-1 для значений расхода перекиси водорода и ЭДТА при облучении ртутной лампой можно написать следующие выражения:

$$\Delta_{C(H_2O_2)} = C_{0(H_2O_2)} \cdot (1 - e^{-0,0071 \cdot t}) \quad (3-2)$$

$$\Delta_{C(ЭДТА)} = C_{0(ЭДТА)} \cdot (1 - e^{-0,0211 \cdot t}) \quad (3-3)$$

Откуда следует:

$$\frac{\Delta_{C(H_2O_2)}}{\Delta_{C(ЭДТА)}} = 2 \cdot \frac{(1 - e^{-0.0071 \cdot t})}{(1 - e^{-0.0211 \cdot t})} \quad (3-4)$$

Коэффициент 2 в правой части уравнения – отношение начальных концентраций перекиси водорода и ЭДТА. Подстановка значений времени в последнее выражение позволяет получить величину отношения израсходованной перекиси водорода к израсходованной ЭДТА. Аналогично можно провести расчет для ксеноновой лампы. При этом необходимо использовать соответствующие кинетические константы из табл. 3-1. Результаты расчета представлены в табл. 3-2.

Таблица 3-2
Отношения израсходованной перекиси водорода к израсходованной ЭДТА

t, мин	10	30	50
$\frac{\Delta_{C(H_2O_2)}}{\Delta_{C(ЭДТА)}}, Hg$	0,72 (7,1)	0,82 (8,1)	0,92 (9,1)
$\frac{\Delta_{C(H_2O_2)}}{\Delta_{C(ЭДТА)}}, Xe$	0,66 (6,5)	0,88 (8,7)	1,11 (11,0)

В скобках указано количество молекул перекиси водорода, которое расходуется при окислении одной молекулы ЭДТА.

Аналогично можно рассчитать величину отношения израсходованной перекиси водорода к расходу комплекса ЭДТА-Co. Результаты представлены в табл. 3-3.

Таблица 3-3
Отношения израсходованной перекиси водорода к расходу комплекса ЭДТА-Co

t, мин	10	30	50
$\frac{\Delta_{C(H_2O_2)}}{\Delta_{C(ЭДТА-Co)}}, Hg$	0,16 (1,55)	0,20 (1,96)	0,24 (2,4)
$\frac{\Delta_{C(H_2O_2)}}{\Delta_{C(ЭДТА-Co)}}, Xe$	0,22 (2,2)	0,31 (3,1)	0,42 (4,1)

Эти результаты показывают, что для окисления комплекса ЭДТА-Со требуется меньше молекул перекиси водорода, чем для ЭДТА.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- во всех случаях разложение H_2O_2 под действием ксеноновой лампы примерно в 2 раза более эффективно, чем под действием бактерицидной лампы;
- в случае облучения ртутной лампой присутствие H_2O_2 в растворе существенно ускоряет разложение как ЭДТА, так и комплекса ЭДТА-Со;
- в случае облучения ксеноновой лампой присутствие в растворе H_2O_2 заметно ускоряет (примерно в 10 раз) разложение комплекса, в то время как скорость разложения ЭДТА увеличивается менее чем в 2 раза;
- при облучении ксеноновой лампой скорость разложения как ЭДТА, так и комплекса (при отсутствии в растворе H_2O_2) существенно выше, чем при разложении ртутной лампой, что свидетельствует о большой эффективности разложения ЭДТА и комплекса коротковолновым излучением.

Определение механизма разложения ЭДТА под действием высокоинтенсивного излучения сплошного спектра

Целью данных экспериментов была проверка механизма разложения ЭДТА и его сравнение известными механизмами фотодеструкции данного вещества под действием ртутных ламп низкого давления. Одновременно оценивалась возможность осуществления фотохимических реакций в присутствии экранирующих УФ-излучение веществ.

В данном эксперименте использовался водный раствор с концентрацией ЭДТА 15 мг/л, в качестве экранирующего вещества применялся нитрат натрия концентрацией 4000 мг/л. Известно [118, 119], что

данное вещество негативно влияет на фотодеструкцию ЭДТА при облучении излучением с длинами волн 222 нм и 254 нм. Раствор облучался импульсной ксеноновой лампой с расстояния 17 см. Толщина облучаемого слоя 5 мм. Объем облучаемых растворов 40 мл.

Идентификация промежуточных продуктов деструкции ЭДТА иона производилась на жидкостном хромато-масс-спектрометре Shimadzu LCMS-2020. Метод ионизации – распыление в электрическом поле (ESI). Использовалось программное обеспечение LabSolutions LCMS Ver. 5.31 и базы данных NIST MS Search 2.0f, MassBank service и METLIN Metabolite Search. Хроматограмма продуктов деструкции водного раствора, содержащего ЭДТА (концентрация 15 мг/л), пероксид (концентрация 3 г/л) и нитрат натрия (концентрация 4 г/л), после облучения приведена на рисунке 4 (1 – водный раствор без облучения; 2 - водный раствор после облучения 50 импульсами (энергия УФ облучения раствора 0,3 Дж/см³); 3 - водный раствор после облучения 100 импульсами (энергия УФ облучения раствора 0,6 Дж/см³); 4 - водный раствор после облучения 500 импульсами (энергия УФ облучения раствора 3 Дж/см³.) (масс-спектр – рис. 3-8).

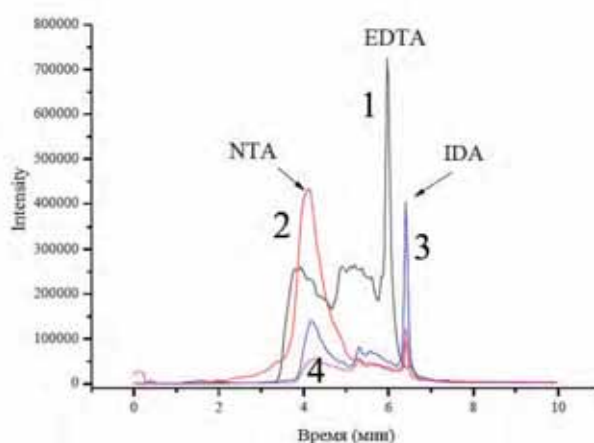


Рисунок 3-7

Хроматограмма продуктов деструкции водного раствора после облучения.

Из рис. 3-7 видно, что при облучении раствора с энергией УФ облучения 0,3 Дж/см³ ЭДТА (кривая 1) исчезает, происходит практически

полная его деструкция. При этой энергии облучения появляются продукты деструкции ЭДТА, а именно, нитрилотриуксусная кислота (NTA) – кривая 2 и небольшое количество иминодиуксусной кислоты (IDA). Дальнейшее воздействие УФ облучения (энергия УФ облучения 0,6 Дж/см³ - кривая 3) увеличивает количество IDA и снижает NTA. При этом, как видно, на масс-спектре появляется интенсивный пик молекулы CO₂ - одного из продуктов минерализации ЭДТА. При дальнейшем облучении с энергией до 3 Дж/см³ (кривая 4) продукты деструкции присутствуют в меньших количествах, но доза УФ излучения недостаточна для полной минерализации ЭДТА. Таким образом, данный эксперимент показывает, что для полной минерализации ЭДТА с концентрациями порядка 15 мг/л в присутствии NaNO₃ требуются затраты энергии УФ облучения 4-6 Дж/см³, что более чем на порядок величины превышает затраты на деструкцию.

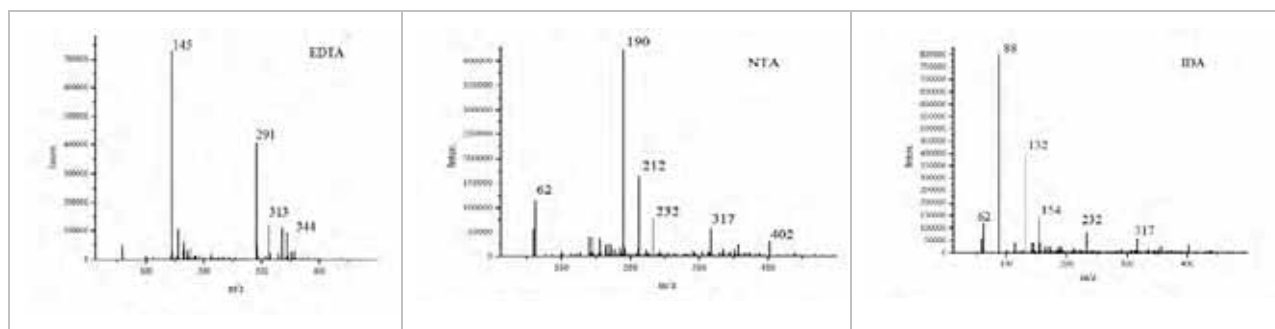


Рисунок 3-8.

Масс-спектры раствора. (слева-направо: без облучения; после УФ облучения раствора с энергией 0,3 Дж/см²; после УФ облучения раствора с энергией 0,6 Дж/см²)

Данный эксперимент позволил установить, что при облучении высокоинтенсивным излучением основными промежуточными продуктами деградации ЭДТА в водном растворе в присутствии NaNO₃ и H₂O₂ являются 2,2',2''-нитрилотриуксусная кислота и 2,2' - иминодиуксусная кислота. Этот механизм не имеет принципиальных отличий от фотохимических реакций, проходящих под действием УФ-излучения ртутных ламп низкого давления [31].

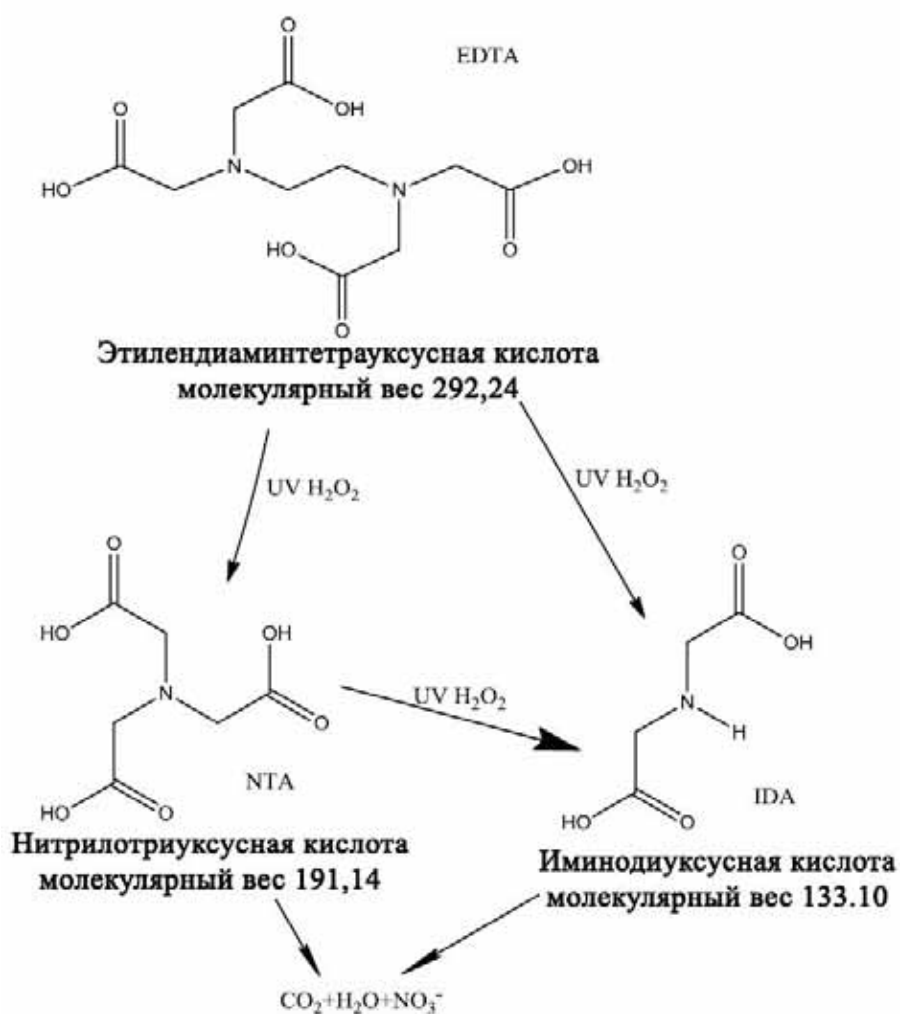


Рисунок 3-9 Схема деструкции ЭДТА в водном растворе при воздействии УФ+H₂O₂

Оценка влияния экранирующих веществ на энергозатраты для полной минерализации ЭДТА

Перед проведением экспериментов на масштабном стенде в динамическом режиме требуется провести предварительную оценку необходимых доз для полной минерализации ЭДТА.

Задача фотодеструкции ЭДТА усложняется тем, что обычно в ЖРО присутствует NaNO₃ в концентрации 3-5 г/л [120], образующейся в процессе дезактивации оборудования с применением кислот и щелочей, а также регенерации ионообменных смол. NaNO₃ поглощает значительную часть УФ излучения в области спектра 200 – 300 нм, чем существенно затрудняет окисление органических соединений.

Для экспериментов использовались 2 раствора:

- раствор №1, содержащий ЭДТА с начальной концентрацией 100 мг/л и пероксид с начальной концентрацией 1 г/л;
- раствор №2, содержащий ЭДТА с начальной концентрацией 100 мг/л, пероксид с начальной концентрацией 1 г/л и NaNO_3 с начальной концентрацией 4 г/л.

Концентрация ЭДТА определялась спектрофотометрическим методом по изменению оптической плотности исследуемого раствора на длине волны 502 нм при смешении с сульфатсалициловой кислотой (SSAL) и трёххлористым железом (FeCl_3).

Представленные результаты позволяют определить значения требуемой энергии УФ облучения для деструкции 1 мг трилона-Б при разных начальных концентрациях. При этом учитывалось, что энергия УФ облучения раствора равна:

$$E = \varepsilon \cdot N \cdot S \quad (3-5)$$

где ε - поверхностная плотность УФ облучения в одном импульсе ($\text{Дж}/\text{см}^2$), N - количество импульсов, S - облучаемая поверхность раствора.

Эти данные обобщены в виде графиков зависимости требуемой энергии УФ облучения для деструкции ЭДТА, содержащегося в 1л растворов №1 и №2 для разных начальных значений концентраций и приведены на рис. 3-10.

Из рис. 3-10 видно, что добавка в водный раствор трилона-Б азотнокислого натрия (NaNO_3) с концентрацией 4 г/л требует увеличения приблизительно в 3 раза затрат энергии УФ облучения, необходимой для деструкции ЭДТА.

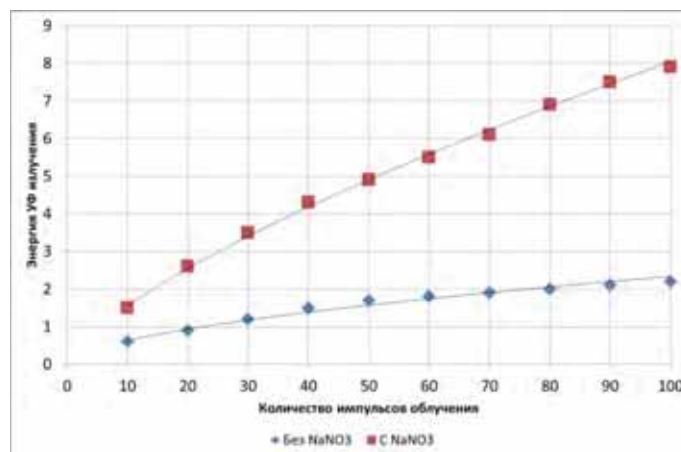


Рисунок 3-10

Энергия УФ облучения необходимая для деструкции трилона-Б, содержащегося в 1л растворов при разных его начальных концентрациях

Проведённые эксперименты позволяют также оценить энергозатраты на деструкцию ЭДТА, находящегося в 1куб.м водного раствора с разными начальными концентрациями. Эти данные приведены в табл. 3-4.

Таблица 3-4
Энергозатраты на деструкцию трилона-Б в отсутствии NaNO₃ и в присутствии NaNO₃ с концентрацией 4 г/л

Начальная концентрация ЭДТА в растворе, мг/л		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Энергозатраты, кВт.час/м ³	Без NaNO ₃ (пероксид 1г/л)	0,6	0,9	1,2	1,5	1,7	1,8	1,9	2	2,1	2,2
	В присутствии NaNO ₃ (пероксид 3г/л)	1,5	2,6	3,5	4,3	4,9	5,5	6,1	6,9	7,5	7,9

Влияние температуры на фотодеструкцию ЭДТА

Целью данных экспериментов являлась проверка влияния температуры раствора на степень разложения ЭДТА, а также оценка возможности разрушения низких концентраций ЭДТА.

Чашка Петри в процессе экспериментов поддерживалась при температурах 20, 40 и 70 градусов Цельсия. Доза облучения варьировалась путем изменения времени облучения.

Образцы исследования:

проба №0 – дистиллированная вода + пероксид водорода (2г/л);

пробы №(1-4) ЭДТА с концентрациями соответственно 10, 2, 0,4; 0,08 мг/л без пероксида;

пробы № (5-7) – Раствор ЭДТА (начальная конц. 10мг/л) + H_2O_2 (2мг/л) после облучения соответственно 2,4,8 мин. при температуре 18-20С;

пробы № (8-10) – Раствор ЭДТА (начальная конц. 10мг/л) + H_2O_2 (2мг/л) после облучения соответственно 2,4,8 мин. при температуре 40С;

пробы № (11-13) – Раствор ЭДТА (начальная конц. 10мг/л) + H_2O_2 (2мг/л) после облучения соответственно 2,4,8 мин. при температуре 70С.

Идентификация промежуточных продуктов деструкции производилась на жидкостном хроматомасс-спектрометре Shimadzu LCMS-2020. Метод ионизации - распыление в электрическом поле (ESI). Использовалось программное обеспечение LabSolutions LCMS Ver. 5.31 и базы данных NIST MS Search 2.0f, MassBank service и METLIN: Metabolite Search.

Процедура анализа состоит из 2-х этапов и включает в себя градуировку масс-спектрометра при заданных условиях относительно ЭДТА и проведения измерений в пробах. Использовался метод градуировочного графика: градуировка состоит в измерении площади пика молекулярного иона m/z 291 [М-Н] ЭДТА в стандартных растворах (пробы 1-4) с известным содержанием определяемого вещества и вычитанием фона холостой пробы 0. По результатам измерений получен график, представленный на рис. 3-14.

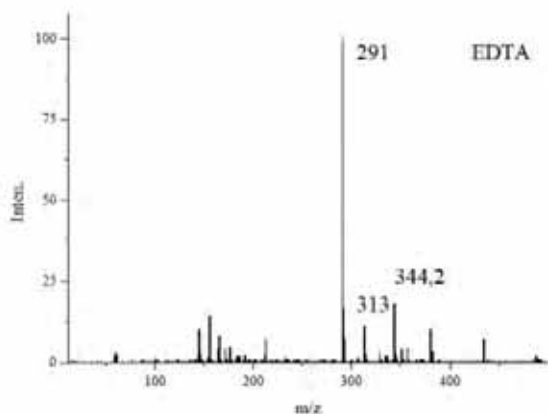


Рисунок 3-11
масс-спектр образца №1, EDTA (ESI, Ion mode: N, -4.5 кВ). m/z: 291 [M-H] (100), 313[M+Na-2H] (11), 344,2 [Fe(III)-EDTA-H] (18)

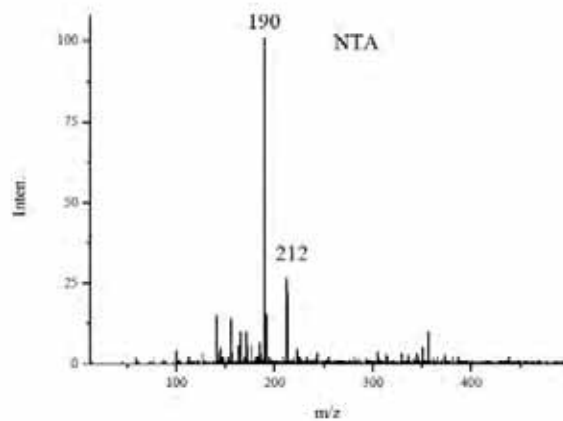


Рисунок 3-12
масс-спектр образца №5, NTA (ESI, Ion mode: N, -4.5 кВ). m/z: 190 [M-H] (100), 212 [M+Na-2H] (26)

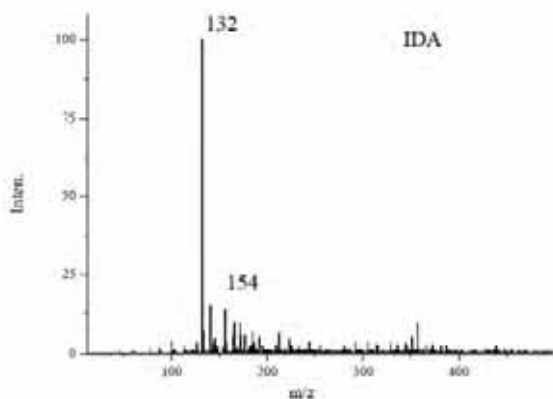


Рисунок 3-13
масс-спектр образца №11, IDA (ESI, Ion mode: N, -4.5 кВ). m/z: 132 [M-H] (100), 154[M+Na-2H] (14)

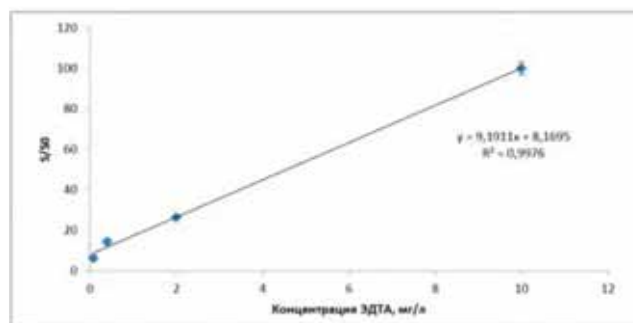


Рисунок 3-14
градуировочный график для ЭДТА в зависимости отношения площади S пика m/z 291 [M-H] к фону холостой пробы S0 от концентрации ЭДТА.

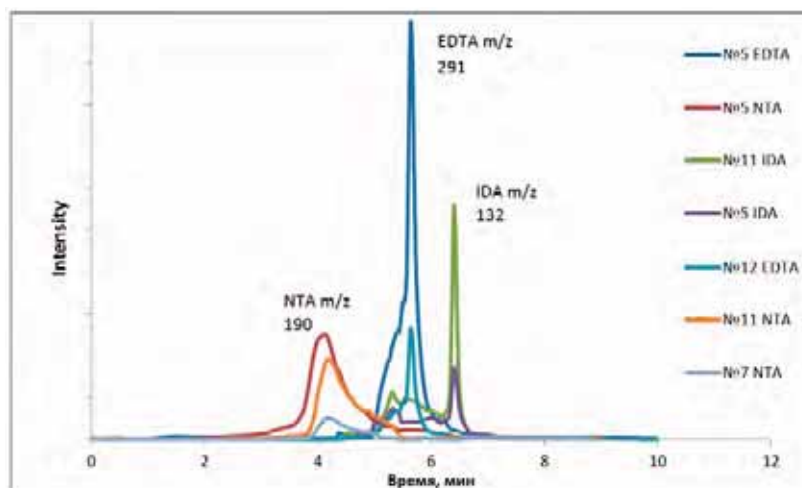


Рисунок 3-15

Хроматограмма по полному ионному току в отрицательной моде.

Полученные результаты (рис. 3-16 и 3-17) показывают, что непосредственно на разрушение ЭДТА температура влияет слабо, однако она оказывает заметное действие на распад продуктов ЭДТА и заметно снижает дозу УФ излучения необходимого для полной минерализации.

Также было показано, что малые концентрации ЭДТА могут быть успешно разрушены комбинированными фотоокислительными методами.

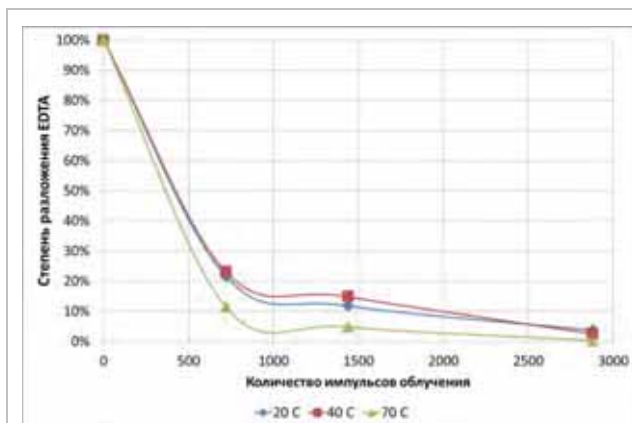


Рисунок 3-16

Изменение остаточной концентрации ЭДТА под воздействием УФ-излучения в присутствии пероксида водорода при различных температурах

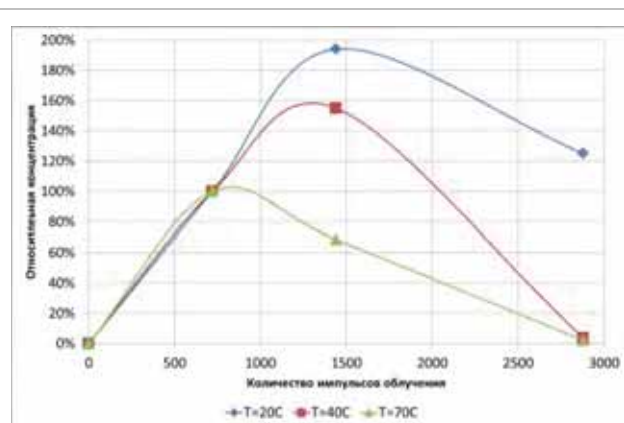


Рисунок 3-17

Относительное изменение остаточной концентрации IDA под воздействием УФ-излучения в присутствии пероксида водорода при различных температурах.

Оценка влияния УФ облучения на степень осаждения радионуклида ^{60}Co .⁵

В экспериментах изменяли начальную концентрацию пероксида водорода. Начальная концентрация NaNO_3 и Трилона Б (ЭДТА) оставались неизменными на уровне 4 г/л и 15 мг/л соответственно. Начальная концентрация пероксида водорода в растворах №№ 1 и 2 составляла 0,3 и 3,96 г/л соответственно.

Для определения степени соосаждения ^{60}Co (α) в растворы добавляли при перемешивании раствор хлорида железа (III) и 1М раствор гидроксида натрия до достижения $\text{pH}=11,7-11,8$. Концентрация осадка гидроксида железа – 100 мг/л (в пересчете на $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Полученный осадок фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» и в фильтрате определяли удельную активность радионуклида ^{60}Co на гамма-радиометре универсального спектрометрического комплекса (УСК) «Прогресс 2000». По полученным данным рассчитывали степень соосаждения (α) ^{60}Co по формуле:

$$\alpha = \left(1 - \frac{A_0}{A_\phi} \right) \times 100\% \quad (3-6)$$

где A_0 , A_ϕ – удельная активность радионуклида ^{60}Co в исходном растворе и в фильтрате.

Зависимость степени соосаждения ^{60}Co с осадком гидроксида железа от количества импульсов УФ-лампы при облучении растворов №№ 1 и 2 приведена на рисунке.

Полученные результаты показывают, что степень соосаждения ^{60}Co с осадком гидроксида железа при начальной концентрации пероксида водорода 0,3 г/л слабо зависит от числа импульсов лампы и находится на

⁵ Данный эксперимент проводился на базе ИФХЭ РАН под руководством д.х.н. Милютин В.В.

уровне 30-35%. При начальной концентрации пероксида водорода 3,96 г/л наблюдается увеличение степени соосаждения ^{60}Co в процессе облучения, и при 960 импульсах эта величина достигает 60%.

Таблица 3-5
Зависимость степени соосаждения ^{60}Co с осадком гидроксида железа от количества импульсов УФ-лампы при облучении растворов № 1 и 2

Раствор	Степень соосаждения ^{60}Co , % при числе импульсов:				
	0	60	240	480	960
№1 (H_2O_2 -0,3г/л)	26,9	29,2	28,4	24,7	35,4
№ 2 (H_2O_2 -3,96г/л)	26,9	28,6	39,7	35,6	60,0

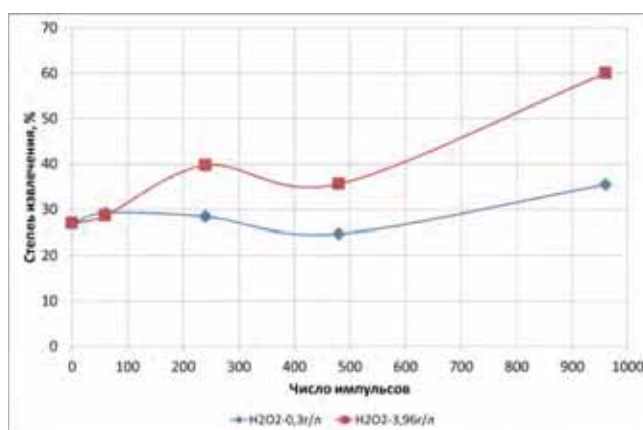


Рисунок 3-18
Зависимость степени соосаждения ^{60}Co с осадком гидроксида железа от количества импульсов УФ-лампы

Снижение степени извлечения при увеличении дозы в середине эксперимента связано с тем, что в это время ЭДТА уже разрушена (см. 3.2.4), и в растворе наблюдается увеличение концентраций IDA, которая, в свою очередь, начинает связывать кобальт. После чего начинается полная минерализация продуктов ЭДТА. Данный эксперимент показывает, что для практического применения требуется проводить полную деструкцию ЭДТА и в экспериментах на реальных растворах требуется оценивать степень соосаждения кобальта.

3.1.3. Выбор окислителя для комбинированного окислительного процесса

Как было описано в разделе 1.1.2, в настоящее время на АЭС активно применяются технологии озонирования, в связи с этим было принято решение о проведении исследований фотодеструкции ЭДТА не только процессом УФ-Н₂О₂, но и УФ-О₃, с целью обеспечения интеграции разработанной технологии на уже существующие комплексы очистки ЖРО.

УФ-О₃ процесс⁶

Экспериментальный стенд описан в разделе 3.1.

Исследовались следующие образцы:

- стандартные пробы для построения градуировочного графика;
- пробы металлоорганического комплекса ЭДТА с кобальтом 10 мг/л ЭДТА + 1,7 Со мг/л после проведения озонолиза (5 циклов), концентрация озона 200 мг/л газа;
- пробы металлоорганического комплекса ЭДТА с кобальтом 10 мг/л ЭДТА + 1.7 Со мг/л после проведения фотоокислительной (ОЗ/УФ) обработки раствора (5 циклов, концентрация озона 200 мг/л газа).

Идентификация промежуточных продуктов деструкции производилась на жидкостном хроматомасс-спектрометре Shimadzu LCMS-2020. Метод ионизации - распыление в электрическом поле (ESI). Использовалась методика определения металлокомплексов ЭДТА, описанная в статье [121].

Структура комплекса EDTA-Co представлена на рис. 3-19 Рисунок 3-19:

⁶ Данный эксперимент проводился на базе ИФХЭ РАН под руководством к.х.н. Селиверстова А.Ф.

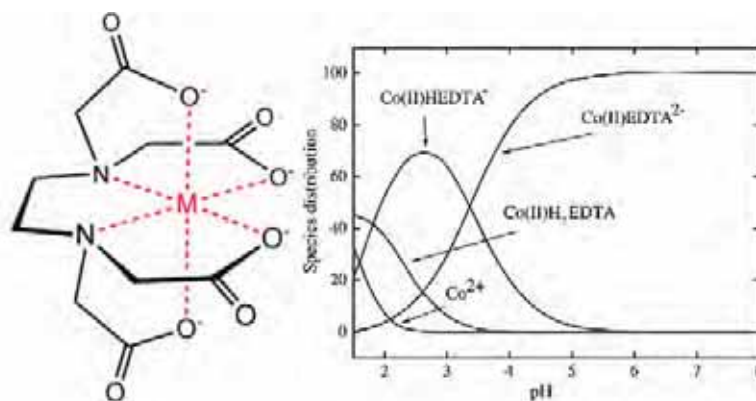
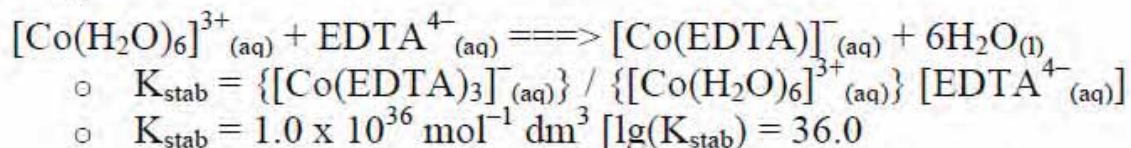
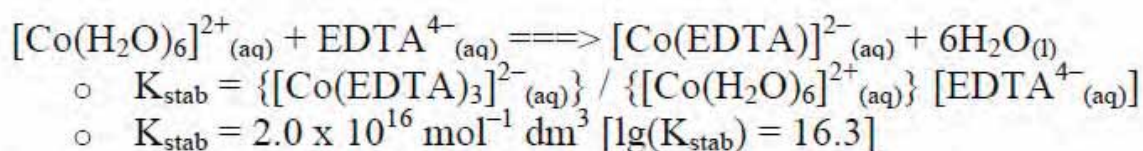


Рисунок 3-19

Структура комплексного иона, образованного катионом Co (III) (M) и анионом ЭДТА и зависимость концентрации комплексов Co(II)EDTA от pH раствора

Кобальт с ЭДТА реагирует в мольном соотношении 1:1 и образует два основных вида комплексов в зависимости от валентности:



В воде ион $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ образует гораздо более сильные комплексы, чем ион $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$. В стандартных растворах (Рисунок 3-20) в основном преобладают ионы Co(II), полученные растворением CoSO_4 .

Образованию разных комплексов Co(II) способствует изменение pH водного раствора и разная концентрация ионов (рис. 3-19). В представленных стандартных образцах Co находится в недостатке: в образце st 1 мольное соотношение составляет 0,034 ммоль ЭДТА к 0,029 ммоль Co в 1 л раствора, поэтому в дальнейшем расчет ведется по наименьшему.

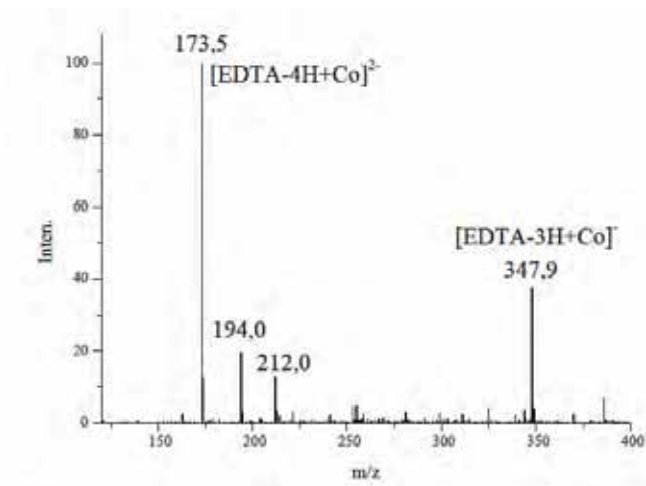


Рисунок 3-20

Масс-спектр образца st 1 (ESI, Ion mode: N, -4,5 кВ) с ионами Co(II)EDTA

По результатам измерений стандартных образцов получен градуировочный график, представленный на рис. 3-21.

В образцах, подвергшихся обработке, наблюдается переход ионов Co(II) в Co(III) с образованием новых форм комплексов Co(III)-ЭДТА (рис. 3-22-3-24).

Основные полученные результаты измерений представлены в табл. 3-6.

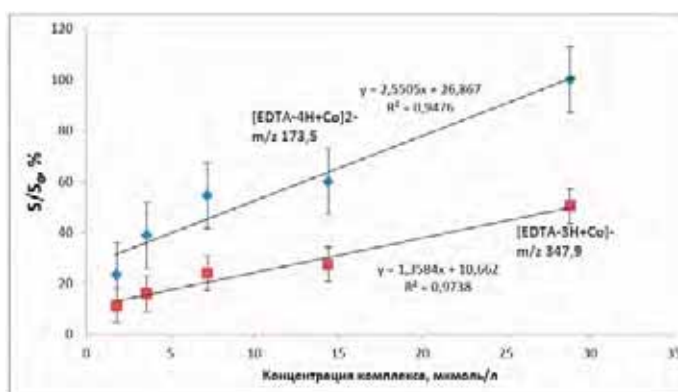


Рисунок 3-21

Градуировочный график для комплексов Co(II)-ЭДТА в зависимости отношения площади S пика к фону холостой пробы S₀ от концентрации Co

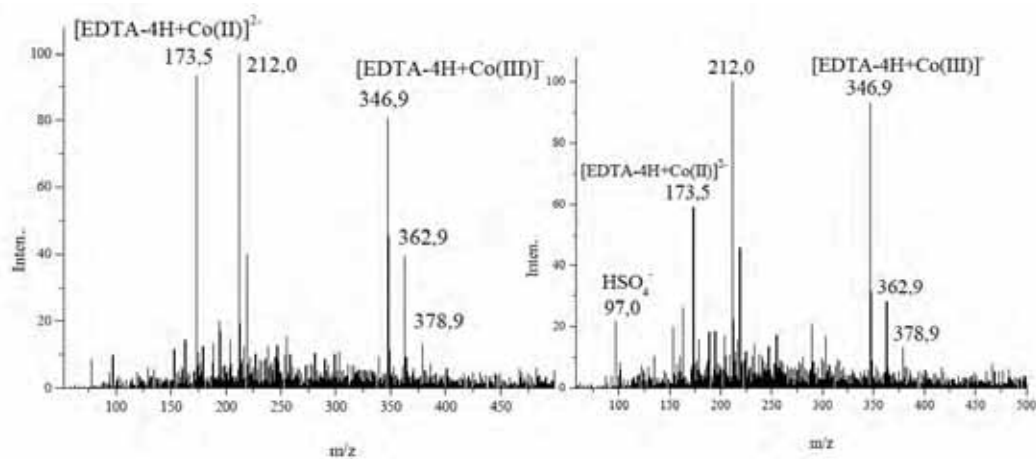


Рисунок 3-22
Масс-спектры образцов об 1 (слева) и об 2 (справа)

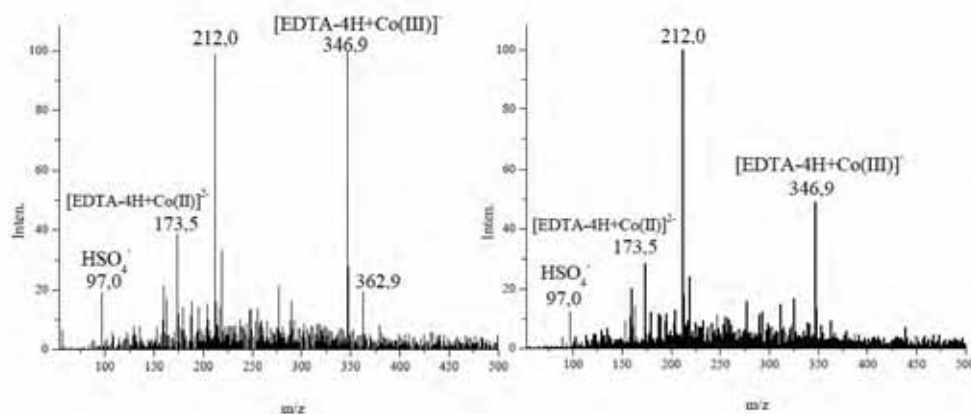


Рисунок 3-23
Масс-спектры образцов об 3 (слева) и об 4 (справа)
(ESI, Ion mode: N, -4,5 кВ)

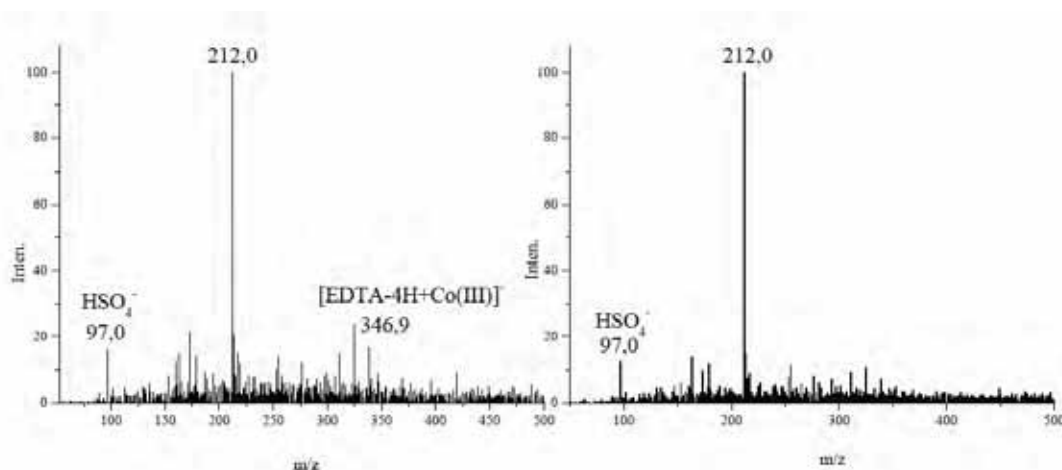


Рисунок 3-24– масс-спектры образцов об 5 (слева) и final (справа)
(ESI, Ion mode: N, -4,5 кВ)

Из данных табл. 3-6, можно сделать следующие выводы:

- эффективность фотоокислительного разрушения комплекса Co+ЭДТА составляет более 99 % для всех представленных в анализе форм комплексов;
- эффективность озонлиза несколько меньше, по-видимому, это связано с меньшей скоростью окисления комплекса ЭДТА с Co(III).

В табл. 3-6 приведены данные по изменению концентрации ЭДТА - Co(III). Видно, что в первый момент времени после озонлиза наблюдается некоторое увеличение его концентрации и лишь затем разложение. При этом существенно медленнее, чем комплексов, в которых кобальт находится в двухвалентном состоянии.

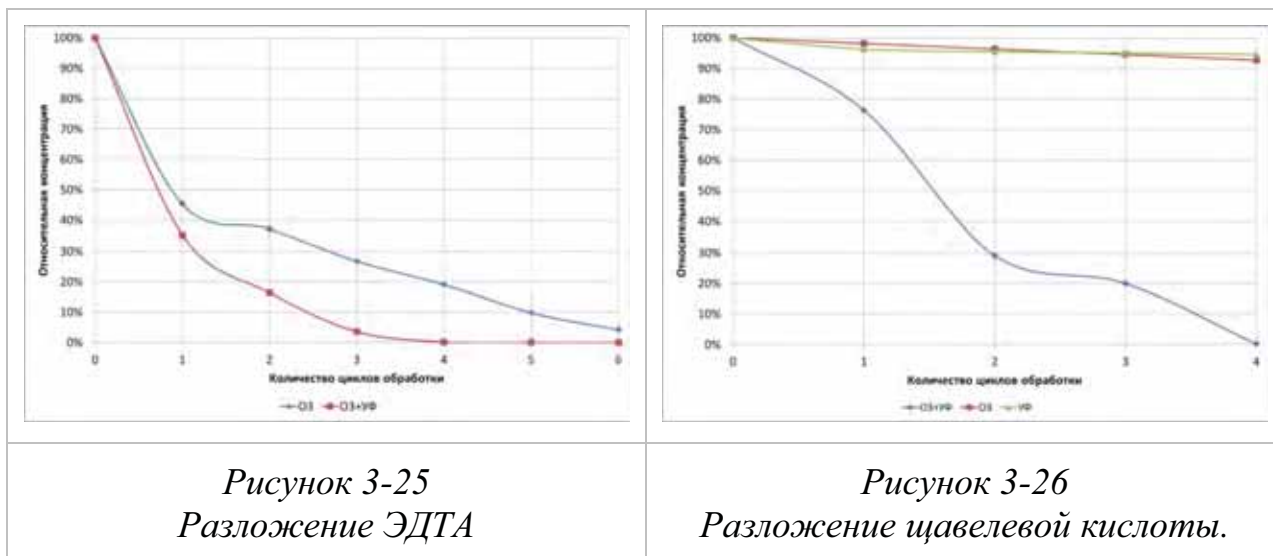
Это связано с тем, что Co(III) с ЭДТА образует очень прочный комплекс (логарифм константы устойчивости комплекса [Co(II)-ЭДТА] равен 16,3, а для Co(III) - 40,6).

Таблица 3-6
Концентрации комплексов Co-EDTA в водных растворах после их окислительного (O₃) и фотоокислительного (O₃/УФ) разложения

Процесс	m/z 173,5 [EDTA- 4H+Co(II)] ₂ , мкмоль/л	m/z 346,9 [EDTA- 4H+Co(III)], мкмоль/л	m/z 347,9 [EDTA- 3H+Co(II)], мкмоль/л
O ₃	2,63	7,09	2,98
O ₃	1,46	7,13	1,84
O ₃	0,76	5,50	1,24
O ₃	0,45	4,10	0,8
O ₃	0,24	2,10	0,4
O ₃	0,07	1,00	0,1
UV/ O ₃	0,63	8,24	1,01
UV/ O ₃	0,27	4,10	0,23
UV/ O ₃	0,08	0,87	0,05
UV/ O ₃	0,02	0,03	0,003

Как было показано в главе 1, в состав дезактивационных растворов входит щавелевая кислота, которая является весьма трудно окисляемым веществом, в том числе такими реагентами, как пероксид водорода и озон.

Были проведены сравнительные эксперименты по разложению щавелевой кислоты концентрированным озоном, УФ-излучением ксеноновой лампы и гидроксильным радикалом, возникающим в результате комбинированного процесса.



*Рисунок 3-25
Разложение ЭДТА*

*Рисунок 3-26
Разложение щавелевой кислоты.*

Можно видеть (рис. 3-26), что разрушение щавелевой кислоты при УФ-облучении и окислении озоном идут 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.

Таким образом, применение фотоокислительного процесса как для деструкции ЭДТА так и для щавелевой кислоты, имеет существенное преимущество, по сравнению с озонлизом.

УФ-Н₂О₂ процесс

Описание стенда приведено в разделе 3.1.

Испытания проводили по следующей методике: в приемный бак емкостью 125 л заливали исходный раствор в количестве 100-105л до

срабатывания сигнализатора верхнего уровня. При помощи насоса исходный раствор циркулировал последовательно через ультразвуковой и ультрафиолетовый реакторы. Подачу раствора перекиси водорода в циркулирующий раствор осуществляли через воронку, расположенную на крышке бака.

УФ обработку проводили с использованием ультрафиолетового реактора, снабженного импульсной ксеноновой лампой с длиной волны 190 - 300 нм. Толщина слоя обрабатываемого раствора - 5 мм.

При испытаниях использовали модельный раствор, содержащий 4 г/л нитрата натрия, рН=9,5-9,6 и московскую водопроводную воду состава, мг/л: Na^+ - 6,4; K^+ - 3,9; Mg^{2+} - 14,0; Ca^{2+} - 50,0; Cl^- - 5,7; SO_4^{2-} - 35,0; HCO_3^- - 192; общее солесодержание - 305-330; рН=7,8. Перед началом экспериментов в модельный раствор вносили ЭДТА (Трилон Б) и перекись водорода, перемешивали в течение 10-15 минут. Значения концентраций Трилона Б и перекиси водорода приведены в описании конкретных операций.

В процессе испытаний через определенные промежутки времени отбирали пробы циркулирующего раствора и измеряли концентрацию Трилона Б в растворе. По полученным результатам анализов определяли зависимость степени разложения Трилона Б от времени обработки. Концентрацию Трилона Б определяли фотометрическим методом по уменьшению окраски сульфосалицилатного комплекса Fe(III) при длине волны 502 нм. Концентрацию перекиси водорода в растворе определяли фотометрическим методом по окраске комплекса перекиси водорода с сульфатом Ti(IV) при длине волны 412 нм. Фотометрические измерения проводили с использованием фотоколориметра «Экотест-2020». Измерение рН растворов проводили с использованием иономера «Экотест-2000».

Данные о проведенных экспериментах сведены в табл. 3-7 и рис. 3-27.

Таблица 3-7
Исходные данные проведенных экспериментов

Номер опыта	Конц. Трилон-Б (ЭДТА), мг/л	Конц. H ₂ O ₂ , мг/л	Конц. NaNO ₃ , мг/л	Время обработки, час
1	7,0	100	4000	2
2	119,5	100	4000	3
3	8,2	100	-	3

При высоких концентрациях ЭДТА (Опыт 2) при наличии экранирующих веществ его разрушение носит линейный характер, что подтверждает результаты, полученные в разделах 3.2.1 и 3.2.3.

При концентрациях, близких к реальным, процесс носит следующий характер: в случае отсутствия экрана (Опыт 3) большая часть ЭДТА за первый цикл разрушается и затем начинается процесс полной минерализации продуктов (см. 3.2.2); при экранировании процесс по сути аналогичен, однако несколько замедлен по времени ввиду снижения дозы облучения (см. 3.2.3).

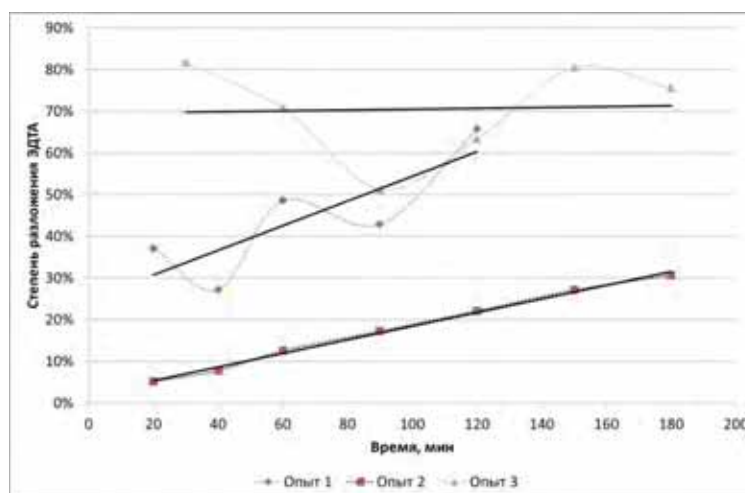


Рисунок 3-27 Результаты экспериментов по разложению ЭДТА в динамическом режиме

Колебания концентраций ЭДТА могут быть связаны как с процессом деструкции продуктов (см. 3.2.2.), часть из которых является комплексообразующими веществами, так и с погрешностями измерения малых концентраций (~ 1 мг/л).

3.1.4. Испытания технологии комбинированной фотодеструкции на реальных растворах.

Общее описание технологии очистки жидких радиоактивных отходов

Очистку жидких радиоактивных отходов проводили на опытном стенде, расположенном в ИХЗ ФГУП «ГХК». Очистке подвергали щелочные декантаты сборника регенерирующих растворов катионитовых и анионитовых фильтров водоочистки бассейна хранилища отработанных ТВЭЛов (продукт 609).

Химический состав продукта 609, мг/л: общее солесодержание - 2600-2700; перманганатная окисляемость – 3,8-3,9; СПАВ-0,6-1,2; рН-10,2-10,4.

Радионуклидный состав продукта 609, Бк/л: ^{137}Cs $-(1,6-2,0)\times 10^4$, ^{134}Cs $-(1,0-4,3)\times 10^3$, ^{60}Co $-(1,4-3,8)\times 10^3$, суммарная бета-активность $-(2,1-3,5)\times 10^4$. Представленные данные показывают, что продукт 609 относится к ЖРО низкого уровня активности с суммарной удельной активностью около $(2-3)\times 10^4$ Бк/л и общим солесодержанием около 3г/л. Основной вклад в общую активность продукта вносят радионуклиды ^{137}Cs , ^{134}Cs (~ 90%) и ^{60}Co (~ 10%).

Технология очистки ЖРО состояла из следующих основных стадий:

I ступень очистки:

- ультразвуковая обработка исходного продукта 609 в присутствии перекиси водорода для окисления органических веществ;
- внесение коллектора радионуклидов в виде мелкодисперсного селективного сорбента или осадка;
- отделение взвеси коллектора радионуклидов на микрофильтрационном мембранном фильтре.

II ступень очистки:

- последовательная ультразвуковая и ультрафиолетовая обработка фильтрата после мембранного фильтра I ступени в присутствии перекиси водорода для доокисления органических веществ;
- внесение коллектора радионуклидов в виде мелкодисперсного селективного сорбента или осадка;
- отделение взвеси коллектора радионуклидов на микрофильтрационном мембранном фильтре.

Результаты экспериментальных исследований

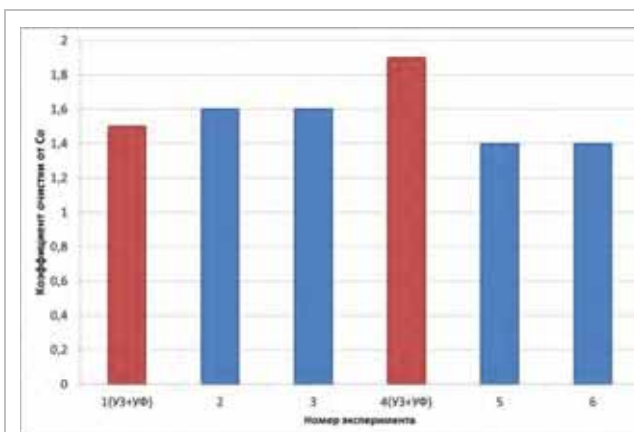
Было проведено 2 группы испытаний по 3 эксперимента в каждом. В каждой из групп одно из испытаний проводилось с использованием комбинированного УФ-Н₂O₂ процесса с обработкой раствора ультразвуком.

Таблица 3-8

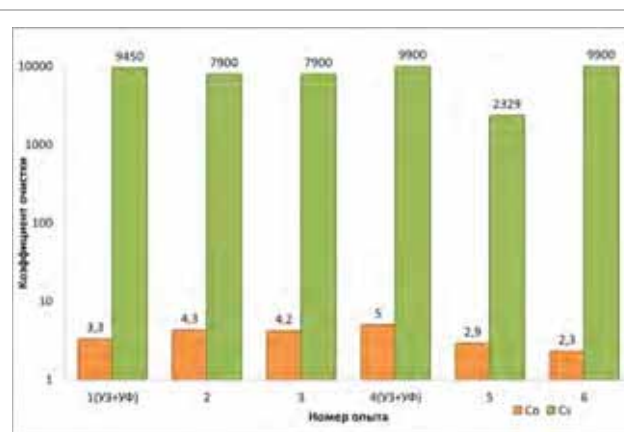
Значения коэффициентов очистки продукта по радионуклидам на I и II ступени и общий коэффициент очистки по операциям

№ оп	№ ступени	Значения коэффициентов очистки по радионуклидам	
		¹³⁷ Cs	⁶⁰ Co
1(УЗ+УФ)	I	50	2,2
	II	>190	1,5
	I + II	>9450	3,3
2	I	14	2,6
	II	>570	1,6
	I + II	>7900	4,3
3	I	11	2,6
	II	>695	1,6
	I + II	>7900	4,2
4(УЗ+УФ)	I	14	2,6
	II	>720	1,9
	I + II	>9900	5,0
5	I	12	2,0
	II	202	1,4
	I + II	2329	2,9
6	I	14	1,7
	II	>695	1,4
	I + II	>9900	2,3

Представленные в табл. 3-8, рис. 3-28 и 3-29 результаты показывают, что наиболее эффективно протекает очистка продукта 609 от радионуклидов цезия. Значения коэффициентов очистки (Коч) от ^{137}Cs на первой ступени составляет 50 (1 операция) и 12-14 (2-7 операции). На второй ступени, $K_{\text{оч}}$ от ^{137}Cs составляет 190-720 во всех операциях. Высокие коэффициенты очистки позволили очистить продукт 609 от радионуклидов цезия до уровня ниже предела обнаружения (менее 2 Бк/л). Проведение ультразвуковой и ультрафиолетовой обработки практически не сказывается на эффективности очистки продукта 609 от цезия.



*Рисунок 3-28
Коэффициент очистки от Cs на ступени с УФ+УЗ обработкой*



*Рисунок 3-29
Значения коэффициентов очистки продукта по радионуклидам*

Значительно менее эффективно протекает очистка продукта 609 от радионуклида ^{60}Co . Значения Коч от кобальта на первой и второй ступени очистки составляют 1,4-2,6. Наилучшие результаты очистки от кобальта (общий $K_{\text{оч}} = 5,0$) достигнуты в операции 4 при проведении ультразвуковой и ультрафиолетовой обработки раствора и использовании в качестве коллектора осадка гидроксида железа.

3.1.5. Обобщение полученных результатов и выводы по разделу

В разделе показана высокая эффективность применения комбинированных фотоокислительных процессов ($УФ+O_3$ и $УФ+H_2O_2$) для разрушения металлоорганических комплексов и комплексонов в процессах очистки жидких радиоактивных отходов. Эффективность предложенных методов превосходит окислительные технологии, применяемые на текущий момент (озонирование). Разрушение ЭДТА проходит на 25-30% быстрее, разрушение же щавелевой кислоты в 25 раз быстрее. Проведен эксперимент на реальном растворе, показавший повышение эффективности извлечения ^{60}Co при обработке раствора высокоинтенсивным излучением сплошного спектра. Изучено влияние ряда ключевых параметров:

- экспериментально установлено преимущество применения высокоинтенсивного импульсного излучения перед наиболее распространенным источником монохромного УФ излучения (ртутной лампой низкого давления) – при практически одинаковом среднем потоке УФ излучения с поверхности источника эффективные константы реакций фотодеструкции ЭДТА и комплекса Со-ЭДТА в ~2 раза больше;
- показана возможность осуществления фотоокислительного процесса в случае наличия в обрабатываемых растворах экранирующих веществ, концентрация которых превышает концентрацию загрязнителя более чем на порядок (30-50 раз), в этом случае энергетические дозы, необходимые для полной минерализации загрязнителя возрастают в 3-4 раза;
- определено, что технология может быть применена при низких концентрациях загрязнителя (менее 5 мг/л);

- при разрушении под действием высокоинтенсивного излучения сплошного спектра, не происходит образования каких-либо новых, потенциально токсичных соединений;
- обнаружено, что температура обрабатываемого раствора оказывает незначительное влияние на фотодеструкцию непосредственно комплексона, в то время как ее повышение приводит к снижению дозы необходимой для его полной минерализации.

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

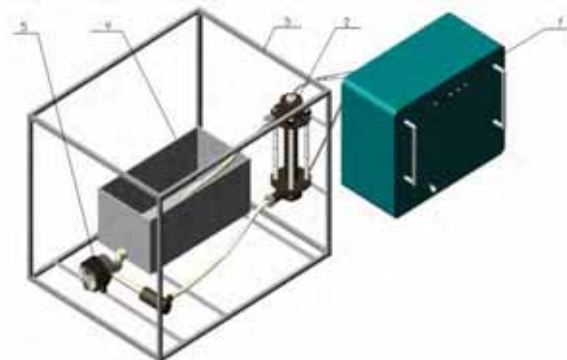
Сточные воды современных промышленных производств лекарственных и биохимических препаратов характеризуются значительными концентрациями (порядка нескольких граммов в литре и более) высокомолекулярных органических соединений естественного и искусственного происхождения (белки, аминокислоты, антибиотики и т.п.). Кроме того, такие стоки, как жидкие отходы медицинских учреждений, могут быть массивно контаминированы различными видами патогенной микрофлоры. Это практически полностью исключает их прямой сброс в системы централизованной канализации и делает проблему эффективной очистки и обезвреживания таких сточных вод чрезвычайно актуальной.

В настоящей работе экспериментально исследуется возможность решения этой задачи с помощью нового технологического процесса, основанного на комбинированном применении реагентных технологий, фильтрации и жидкофазного фотоокислительного процесса разрушения органики, осуществляемого под действием высокоинтенсивного импульсного оптического излучения сплошного спектра.

3.2.1. Конструкция и описание работы экспериментального оборудования, методики проведения исследований

Описание экспериментального стенда и аналитических приборов.

Для проведения процесса фотохимического окисления использовалась установка, схема которой приведена на рис. 3-30.



*Рисунок 3-30
Экспериментальная установка*

1 – источник питания импульсной лампы, 2 – фотохимический реактор, 3 – рама, 4 – приемный бак, 5 – циркуляционный насос.

В качестве источника импульсного УФ излучения в реакторе используется мощная импульсная ксеноновая лампа ИФП-800 (ее диаметр 7 мм, длина межэлектродного промежутка 80 мм), яркостная температура лампы в коротковолновой УФ области спектра ($\lambda=200\text{...}300\text{нм}$) составляет $8500\pm 500\text{ К}$ при длительности светового импульса на полувысоте 130 ± 10 мкс.

Источник питания (1) (рис. 3-30) обеспечивает следующие режимы работы лампы: одиночными импульсами и с частотой 3, 5, 10 Гц. Спектр излучения лампы в области $\lambda=200\text{...}2700\text{нм}$ преимущественно сплошной. Эффективность преобразования энергии в излучение 50...60%. Доля коротковолнового УФ (200...300нм) излучения в суммарном спектре $\approx 15\%$.

Облучение осуществлялось в фотохимическом реакторе (2) цилиндрической формы с аксиальным расположением УФ лампы, активный объем реактора - 95 см^3 .

Для увеличения эффективности процессов фотодеструкции в раствор в небольшом количестве добавлялась перекись водорода.

Реагентные технологии, которые рассматривались в настоящей работе, основаны на физико-химических процессах коагуляции, для проведения которых использовался раствор сульфата железа с концентрацией 30 г/л Fe(III) и раствор сульфата алюминия с концентрацией 10 г/л Al(III).

Для корректировки водородного показателя pH, обеспечивающего оптимальную коагуляцию белковых соединений, использовалось известковое молоко с содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 5% или 10 % раствор NaOH.

Измерения ХПК проводились на приборе «ЭКОТЕСТ – 120 – ХПК – автомат». Концентрация перекиси водорода определялась спектрофотометрически на спектрофотометре СФ- 2000 по оптической плотности ее комплекса с Ti^{4+} [122]. Концентрации металлов определялись на атомно-адсорбционном анализаторе “Plasma-40”.

Методика проведения экспериментов

В приемный бак (4) (рис. 3-30) заливался фиксированный объем $V_0 \sim 1$ л исходного раствора после завершения всех процессов очистки при помощи коагулянтов.

1. Включался циркуляционный насос (5) с известной производительностью $Q=150$ л/ч.
2. Проводился отбор первой пробы для определения параметров исходного раствора.
3. В приемный бак (4) добавлялось известное количество перекиси водорода. После чего в течение нескольких минут происходило перемешивание перекиси в растворе, затем забиралась еще одна проба для оценки влияния добавления пероксида водорода без воздействия на него УФ-излучения.

4. Включалась импульсная лампа в режиме работы $f=3$ Гц, что соответствовало средней электрической мощности на лампе $P=210$.
5. По истечении заданного промежутка времени проводился отбор проб на анализ эффективности процесса разрушения гемоглобина.
6. Каждая проба исследовалась на спектрофотометре СФ-2000 с целью определения ее оптических характеристик и разработки в дальнейшем методики оценки остаточной концентрации оптическим методом. Также проводился анализ остаточной перекиси для определения оптимальной величины ее добавления перед обработкой.

Определение зависимости показателя ХПК от начальной концентрации гемоглобина в водном растворе

На первом этапе исследований была определена зависимость показателя ХПК от начальной концентрации гемоглобина в водном растворе. С этой целью был приготовлен исходный раствор гемоглобина в дистиллированной воде с концентрацией $C_{\text{Hem}} = 5,0$ г/л, который в дальнейшем последовательно разбавлялся фиксированным количеством дистиллированной воды. В приготовленных таким образом пробах (всего было приготовлено 6 проб) определялся показатель ХПК. Результаты проведенных измерений представлены на рис. 3-31.

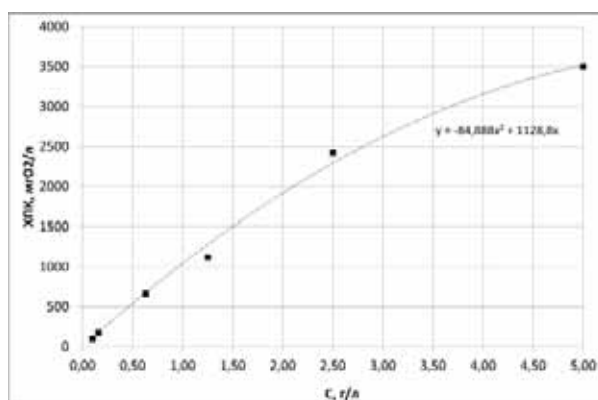


Рисунок 3-31

Зависимость показателя ХПК от начальной концентрации гемоглобина в водном растворе в диапазоне исходных концентраций $C_{\text{Hem}} = 0 \dots 5$ г/л.

Как можно видеть из представленных данных, зависимость показателя ХПК от начальной концентрации гемоглобина в актуальном диапазоне концентраций $C_{\text{Hem}} = 0 \dots 5$ г/л с удовлетворительной точностью может быть представлена функцией:

$$\text{ХПК} = -84,888 \cdot C_{\text{Hem}}^2 + 1128,8 \cdot C_{\text{Hem}} \text{ г/л} \quad (3-7)$$

Для грубых оценок можно использовать выражение $\text{ХПК} \sim 1000 C_{\text{Hem}}$ (г/л).

3.2.2. Выбор физико-химических процессов очистки сточных вод от гемоглобина

Вследствие высокой концентрации гемоглобина в сточной воде (до 5 г/л) непосредственное применение фотоокислительного процесса для ее очистки может привести к неоправданно высоким расходам окислителя и электроэнергии. Поэтому были рассмотрены возможности предварительной обработки раствора с использованием известных реагентных технологий. Поскольку растворы белков в воде, как правило, являются коллоидными системами, то перспективным представляется исследование возможности их выделения из растворов с помощью коагуляции гидроокисями металлов.

Влияние кислотности среды на процесс коагуляции гемоглобина в растворе

Хорошо известно [123], что процесс коагуляции сильно зависит от рН среды. При этом область оптимальных рН может сильно различаться в зависимости от осаждаемого вещества. Для осаждения инертных взвешенных частиц (не взаимодействующих с коагулянтom) оптимумом рН считается 8,0-9,0 для Al(III) и 3,5 – 5,0 и 8,0 -9,0 для Fe(III) .

Предварительные эксперименты показали невысокую эффективность алюминия для очистки воды от гемоглобина, поэтому основное внимание было уделено использованию Fe(III) в качестве коагулянта.

На рис. 3-32 представлена зависимость остаточного ХПК раствора гемоглобина от рН раствора, при котором проводилась коагуляция.

Видно, что оптимум рН раствора для коагуляции гемоглобина находится в диапазоне 6,5 – 8,0.

Данный факт является несколько необычным для процесса коагуляции солями железа. Однако, возможно, в этом диапазоне находится изоэлектрическая точка гемоглобина. При дальнейшем повышении рН наблюдается увеличение ХПК. По-видимому, это связано с растворением осажденного белка щелочью и переходом его в раствор.

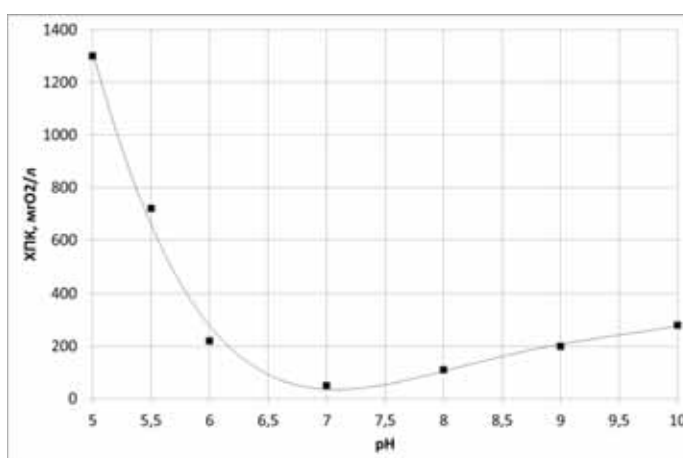


Рисунок 3-32

Зависимость остаточного ХПК растворов гемоглобина от рН, при котором проводилась коагуляция. ($XPK_{исх.} = 3500$ мг/л, $[Fe(III)] = 500$ мг/л, $[Hem] = 5,0$ г/л).

Для нейтрализации раствора коагулянта с одинаковым успехом может быть использовано как известковое молоко, так и раствор NaOH. Однако, поскольку применение известкового молока существенно дешевле, то в дальнейшем его и будем рассматривать в качестве щелочного агента.

Влияние концентрации коагулянтов на осаждение гемоглобина в растворе

Другим важным фактором, определяющим эффективность процесса осаждения взвешенных веществ, является концентрация коагулянта. Для

решения подобных задач обычно [122] используются два типа коагулянта: на основе алюминия и железа.

Влияние концентрации алюминия на коагуляцию гемоглобина

На рис. 3-33 представлена зависимость остаточного ХПК растворов гемоглобина оксихлорида алюминия – $Al_2(OH)_5Cl$ (торговая марка «Хлораурат»). Можно видеть, что алюминий неэффективен в процессе осаждения гемоглобина из растворов. Даже при концентрации алюминия 500 мг/л, остаточное ХПК снижается лишь в 2,3 раза.

Влияние концентрации железа на коагуляцию гемоглобина

На рис. 3-33 представлена зависимость остаточного ХПК растворов гемоглобина от концентрации Fe(III).

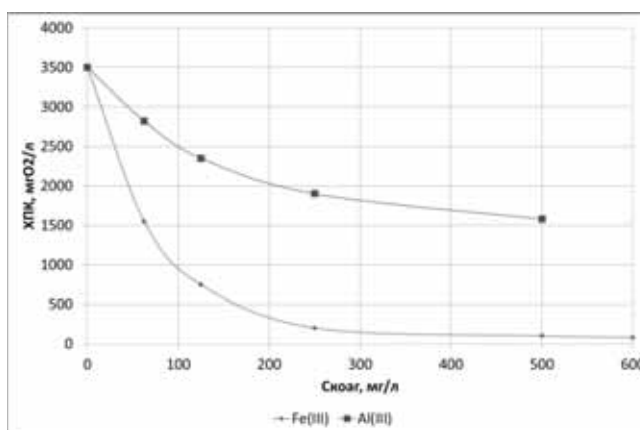


Рисунок 3-33

Зависимость ХПК от концентрации Fe(III) и Al(III). ($XPK_{исх.} = 3500$ мг/л, $pH_{осажд.} = 7,0$, $[Het] = 5,0$ г/л)

Можно видеть, что наилучших условий осаждения гемоглобина добиваются при концентрации железа примерно 500 мг/л. Дальнейшее увеличение концентрации не приводит к заметному улучшению коагуляции. При снижении концентрации Fe (III) ниже 250 мг/л, остаточное ХПК раствора резко возрастает.

Таким образом, оптимальная концентрация железа, необходимая для осаждения из раствора гемоглобина с концентрацией 5 г/л, составляет 250 – 500 мг/л или 5 – 10% от концентрации гемоглобина.

Осадок (гидроокись железа и гемоглобин), образовавшийся в результате процесса коагуляции ($pH_{\text{осажд.}} = 7,0$, $[Hem] = 5,0$ г/л, $[Fe(III)] = 0,5$ г/л) был отфильтрован, промыт и взвешен. Вес выделившегося влажного осадка составил 25,5 г/л. Далее, осадок был высушен до постоянного веса при температуре 90°C. Вес осадка с органической фазой составил 5,85 г/л. Результаты анализа железа показали, что масса образовавшейся гидроокиси железа составляет 0,95 г/л. Таким образом, масса выделившегося гемоглобина составила 4,9 г/л или 98% . Полученные данные подтверждают результаты измерений остаточного ХПК (рис. 3-33).

Влажность осадка составила – 77% . Объем осадка (%) определяется по формуле:

$$V = \frac{M \cdot 10}{100 - W} \quad (3-8)$$

где M – масса сухого осадка г, W – влажность осадка, %

Таким образом, объем осадка составил 2,54 % от объема раствора.

Поскольку для отделения осадка предполагается фильтр–пресс, то ожидаемая влажность осадка не превысит 50% и вес влажного осадка, выделенного из 1 л раствора, составит 11,7 г, а объем 1,17%.

Сухой остаток после упаривания 1 л очищенного раствора при 90 °С составил - 2,1 г. В дальнейшем он прокаливался при 500 °С в течение 3 часов. Неорганический остаток после прокаливания составил – 1,95 г. Атомно-адсорбционный анализ показал, что это сульфат кальция. Таким образом, основным неорганическим веществом в растворе после очистки будет являться сульфат кальция (либо натрия, при применении NaOH в качестве щелочного реагента). Некоторое различие в материальном балансе гемоглобина, оставшегося в растворе (из данных по осаждению гидроокисью

железа - 100 мг, а разложившегося вещества при прокаливании – 150 мг), может быть связано с разложением карбонатов кальция, содержащихся в известковом молоке. Поскольку, образующийся в результате реакции коагуляции сульфат кальция может негативно сказываться на работе коммуникаций (загипсовывание), рекомендуется вместо сульфата железа для процесса очистки сточных вод использовать хлорид железа.

Влияние концентрации гемоглобина на его коагуляцию

Поскольку исходная концентрация растворов гемоглобина, подаваемая на очистку, может значительно различаться, необходимо изучить влияние концентрации гемоглобина на его коагуляцию в указанном диапазоне (т.е. от 5 до 1 г/л). Полученные данные представлены на рис. 3-34.

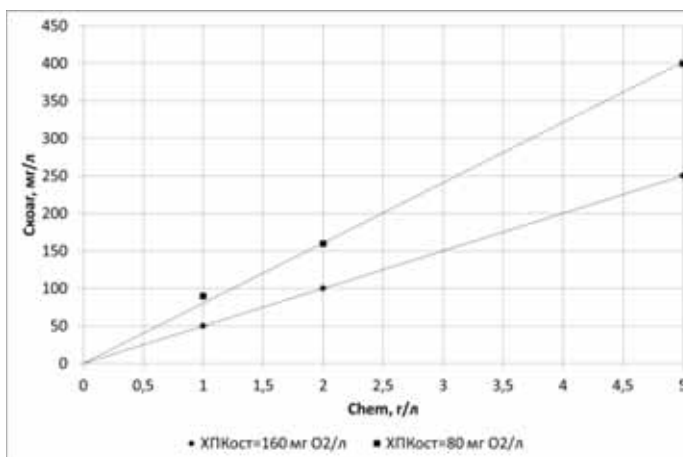


Рисунок 3-34

Зависимость дозы Fe(III) от исходной концентрации гемоглобина, необходимой для снижения концентрации ($pH_{осажд.} = 7,0$)

Из представленных в рис. 3-34 данных можно видеть, что доза Fe(III), необходимая для получения заданного ХПК, прямо пропорционально зависит от концентрации гемоглобина. То есть, с уменьшением исходной концентрации гемоглобина в растворе прямо пропорционально уменьшается доза железа, необходимая для удаления гемоглобина из раствора.

3.2.3. Разработка комбинированного фотоокислительного процесса

В настоящей работе экспериментально исследована возможность очистки сточных вод с помощью жидкофазного фотоокислительного процесса разрушения органики, осуществляемого под действием высокоинтенсивного импульсного оптического излучения сплошного спектра. Такое излучение генерируется мощными плазменными лампами на основе сильноточного импульсного электрического разряда в ксеноне (импульсные ксеноновые лампы) и характеризуется высокой плотностью потока фотонов и непрерывным эмиссионным спектром в спектральной области 190-2700 нм [53, 106]. При этом доля коротковолнового УФ излучения, обладающего максимальной фотохимической и фотобиологической активностью, в суммарном спектре импульсных ксеноновых ламп может достигать 15...20%. Поэтому одновременно с фотохимической очисткой сточных вод будет происходить эффективный процесс их обеззараживания от микрофлоры, требующий, как правило, значительно меньших удельных затрат энергии.

Влияние концентрации перекиси водорода на фотоокисление гемоглобина

Проведенные исследования показали, что в результате фотоокислительной обработки растворов гемоглобина наблюдается не процесс деструкции с образованием окисленных продуктов (CO_2 и H_2O), а процесс денатурации белка с выделением нерастворимых продуктов.

При УФ-облучении раствора, содержащего перекись водорода, образуются OH – радикалы в реакции:



которые взаимодействуют с белком в реакции:



где RH – белковая молекула.

Далее, по-видимому, происходит сшивка белка по образовавшимся радикалам с образованием нерастворимого продукта.

Поскольку количество радикальных центров в белке, приводящее к эффекту денатурации, должно быть относительно небольшим, то и концентрация перекиси водорода, необходимая для фотоокислительного процесса, также может быть невысокой.

Данное предположение подтверждают проведенные эксперименты. При 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 более чем в 2,5 раза. При этом существенно, что концентрация пероксида в обработанном растворе снизилась весьма незначительно – меньше чем на 10%. На рис. 3-35 приведены результаты экспериментов при концентрации гемоглобина 1.0 и 0,5 г/л. Можно заметить, что УФ-излучение снижает концентрацию гемоглобина в 2-3 раза.

В результате УФ-обработки из 1 л раствора выделяется порядка 25-30 мг осадка.

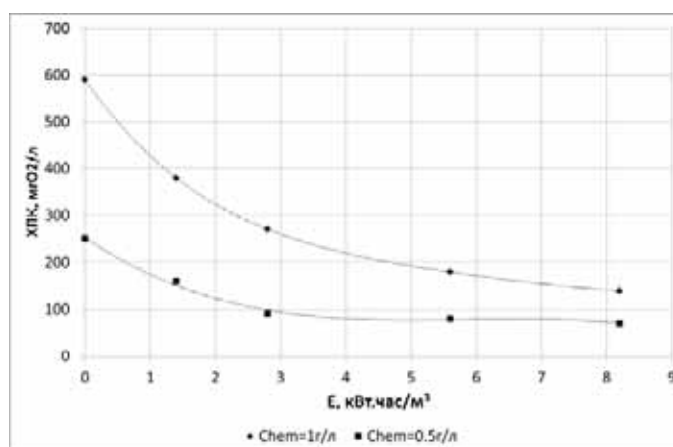


Рисунок 3-35

$$ХПК_{исх} = 590 \text{ мг/л}, [H_2O_2] = 0,42 \text{ г/л}, [Hem] = 1,0 \text{ г/л}$$

$$ХПК_{исх} = 250 \text{ мг/л}, [H_2O_2] = 0,42 \text{ г/л}, [Hem] = 0,5 \text{ г/л}$$

Тот факт, что пероксид водорода в фотохимическом процессе расходуется незначительно, подтверждают и другие эксперименты, проведенные в широком диапазоне изменения относительных и абсолютных концентраций H_2O_2 .

Начальные концентрации пероксида водорода изменялись в диапазоне от $C_0 \sim 60$ мг/л до $C_0 \sim 1000$ мг/л при относительном отношении гемоглобина к пероксиду $C_{Hem}: C_0$ от 1:0,1 до 1:2. Статистическая обработка полученных результатов дает следующий закон изменения относительной концентрации пероксида:

$$C/C_0 = e^{(-0.0384 \cdot \epsilon)} = e^{(-\epsilon/26)} \quad (3-11)$$

Из (2) следует, что для уменьшения исходной концентрации пероксида в e -раз (т.е. в 2,72 раза) необходима доза $\epsilon = 26$ кВт.час/м³, т.е. достаточно большие затраты энергии. В диапазоне эксплуатационно приемлемых удельных энергозатрат до 3 кВт.час/м³ степень разложения пероксида не превышает 10%.

Неразложившийся в фотохимическом процессе пероксид водорода может давать существенный вклад в показатель ХПК обработанного раствора. Согласно проведенным измерениям, остаточная концентрация пероксида в гемоглобин-содержащих растворах на уровне 1000 мг/л дает увеличение ХПК раствора на ~ 300 мгО₂/л. При этом в достаточно широком диапазоне изменения начальных концентраций H_2O_2 , сохраняется линейная зависимость вклада H_2O_2 в показатель ХПК.

Как показали эксперименты, оптимальные значения начальной концентрации пероксида водорода составляют 10...30% от концентрации гемоглобина в растворе, подаваемом на фотохимическую обработку, т.е. раствора, прошедшего реагентную обработку. При этом показатель ХПК в таком растворе не должен превышать 700 мгО₂/л. При больших начальных концентрациях H_2O_2 неразложившееся количество пероксида приводит к

увеличению конечного значения ХПК, при меньших – увеличиваются энергозатраты для достижения нормативного уровня снижения ХПК.

Влияние дозы облучения на фотоокисление гемоглобина

Параметром, определяющим эффект фотоокислительного процесса очистки, является расход электроэнергии.

На рис. 3-36 приведена зависимость относительного снижения ХПК от энергетической дозы облучения для двух значений исходного ХПК в растворе 200 и 710 мгО₂/л. Именно в таком интервале значений ХПК ожидаются характеристики рассматриваемых сточных вод, поступающих после реагентной обработки на вход фотохимического реактора.

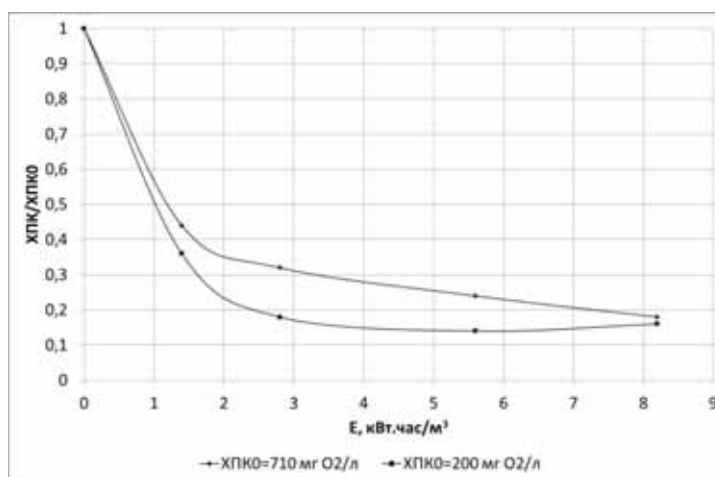


Рисунок 3-36

Зависимость относительного снижения ХПК от энергетической дозы облучения.

Можно видеть, что после дозы $\sim 1,5$ кВт.час/м³ эффективность фотохимической очистки ($\eta = 1 - \text{XПК}/\text{XПК}_0 \times 100\%$) составляет 60...70% (исходные концентрации органических соединений уменьшаются в 2,5...3 раза), а при дозе ~ 3 кВт.час/м³ - повышается до 70...85%. Дальнейшее увеличение дозы приводит к заметному снижению темпа роста эффективности очистки. Причем существенно, что эффективность очистки в этом интервале удельных энергозатрат достаточно слабо зависит от исходного значения ХПК раствора. Таким образом, энергетическая доза

облучения, необходимая для достижения нормативных требований по уровню сброса стоков ($XPK=150 \text{ мгО}_2/\text{л}$), составляет, согласно проведенным экспериментам, $1,5...3 \text{ кВт.час/м}^3$ при возможных значениях $XPK_0=350...500 \text{ мгО}_2/\text{л}$.

В связи с чем в качестве проектной величины энергетической дозы фотохимической обработки стоков принимаем дозу $e=3 \text{ кВт.час/м}^3$. При исходной производительности очистной станции $2 \text{ м}^3/\text{час}$ электрическая мощность УФ ламп должна составлять $P=6 \text{ кВт}$, а с учетом КПД энергосилового блока ($\sim 85\%$) потребляемая мощность фотохимической установки составит $P_{\text{потр.}}=7 \text{ кВт}$.

3.2.4. Обобщение полученных результатов и выводы по разделу

Предложена новая технология очистки сильнозагрязненных сточных вод от высокомолекулярных органических загрязнителей, основанная на применении комбинации реагентных технологий и воздействии высокоинтенсивного излучения сплошного спектра, реализованная на стоках фармакологического производства с содержанием гемоглобина до 5 г/л . Определены основные параметры технологического процесса:

- оптимальным коагулянтом является Fe(III) , его доза прямо пропорционально зависит от концентрации гемоглобина, значение pH раствора для коагуляции гемоглобина находится в диапазоне $6,5 - 8,0$; концентрация коагулянта, необходимая для осаждения из раствора гемоглобина с концентрацией 5 г/л , составляет $250 - 500 \text{ мг/л}$ или $5 - 10\%$ от концентрации гемоглобина;
- основные параметры комбинированной фотоокислительной технологии очистки сточных вод от белковых соединений: расход перекиси водорода составляет $\sim 1 \text{ л/м}^3$; расход электроэнергии на фотоокисление $\sim 3 \text{ кВт ч/м}^3$.

3.3. Выводы по главе

В главе показана высокая эффективность применения комбинированных фотоокислительных процессов для разрушения органических соединений. Эффективность предложенных методов превосходит существующие технологии.

Эксперимент на реальных жидких радиоактивных отходах показал, повышение эффективности извлечения ^{60}Co при обработке раствора высокоинтенсивным излучением сплошного спектра за счет более эффективного разрушения металлоорганических комплексов и комплексонов.

Предложена новая технология очистки сильнозагрязненных сточных вод от высокомолекулярных органических загрязнителей, основанная на применении комбинации реагентных технологий и воздействия высокоинтенсивного излучения сплошного спектра и реализованная на стоках фармакологического производства с содержанием гемоглобина до 5 г/л

4. Практическое применение импульсных комбинированных фотоокислительных деструкции органических соединений

4.1. Новая технологическая схема очистки сточных вод фармакологических производств

На рис. 4-1 приведена принципиальная схема процесса очистки сточных вод от гемоглобина. Принцип очистки периодический. Расчетный расход сточной воды 50 м^3 в сутки. Максимальная концентрация гемоглобина в сточной воде 5000 г/м^3 .

Сточная вода поступает в приемный бак 1 ($V = 6 \text{ м}^3$). После достижения объема 3 м^3 , поток сточной воды переключается на дублирующий бак 1. В баке 1 устанавливается концентрация гемоглобина и, раствор перекачивается насосом производительностью $10 \text{ м}^3/\text{час}$ через смеситель 2 ($V = 0,1 \text{ м}^3$) с пропеллерной мешалкой в камеру хлопьеобразования 3 ($V = 6 \text{ м}^3$). Время перекачивания 18 мин. В процессе перекачивания раствора через смеситель 2, в него, из мерника 4 ($V = 1,0 \text{ м}^3$), подается мембранным насосом - дозатором 7 (тип Д-АА, производительность 235 л/час) $51,6 \text{ л}$ раствора Fe (III) ($C = 14,0 \%$ по товарному продукту – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Одновременно из мерника 5 ($V = 0,5 \text{ м}^3$) мембранным насосом-дозатором 8 (производительность 235 л/час) подается $60,0 \text{ л}$ 5% известкового молока. Средний градиент скорости в камере смешения 2 – $200 - 300 \text{ с}^{-1}$. После заполнения камеры 3 pH раствора в ней должен составлять $6,5 - 8,0$ (определяется датчиком 19). Если водородный показатель меньше указанного значения, то pH корректируется подачей щелочи насосом-дозатором 8.

Камера хлопьеобразования 3 снабжена лопастной мешалкой. Средний градиент скорости в камере хлопьеобразования – $20 - 50 \text{ с}^{-1}$.

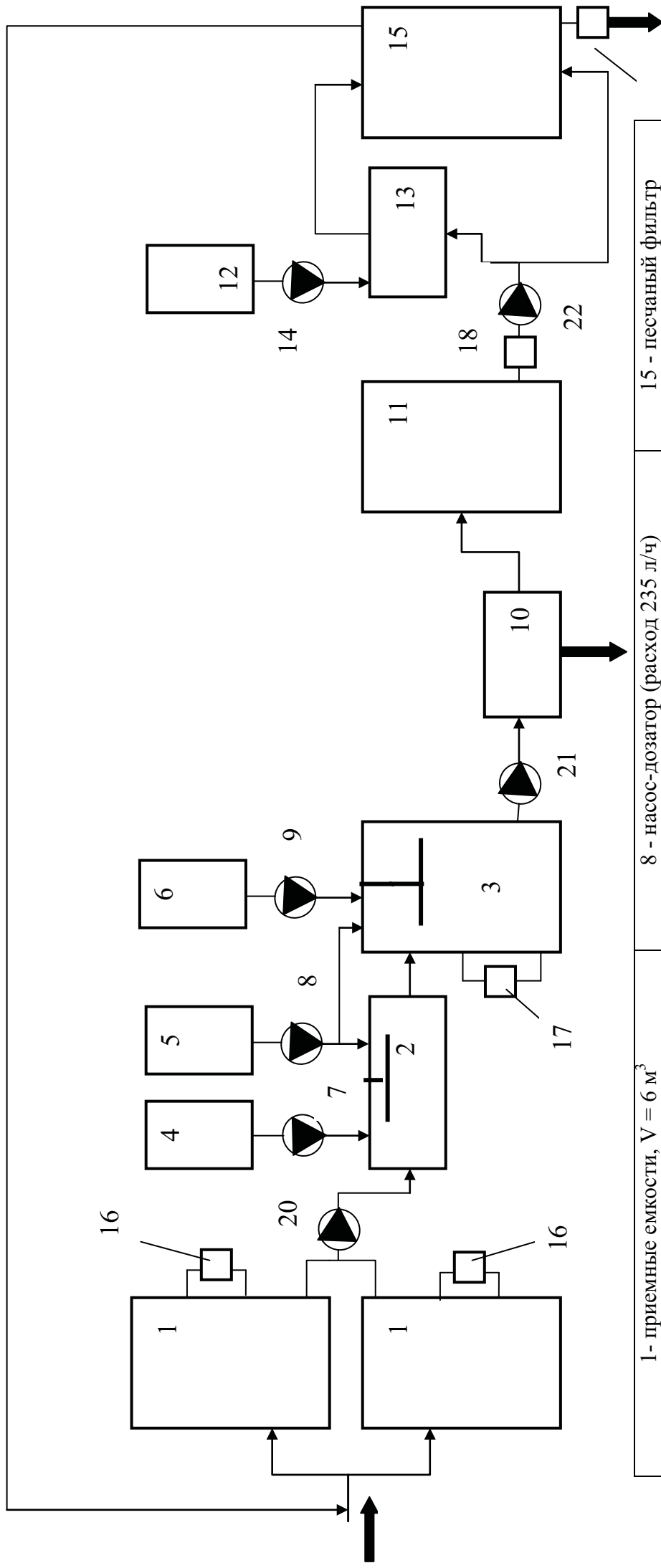
После заполнения камеры 3 включается мешалка, и из мерника 6 ($V = 0,5 \text{ м}^3$) мембранным насосом-дозатором 9 (тип Д-АА, производительность 235 л/час) подается 15,0 л 0,20 % раствора флокулянта на основе полиакриламида для улучшения качества хлопьев коагулянта. Время перемешивания 25 - 30 минут, после чего пульпа из емкости 3 насосом производительностью $10 \text{ м}^3/\text{час}$ подается на барабанный вакуум-фильтр 10, где разделяется на жидкую и твердую фазу. Время фильтрации на фильтре составляет 18,0 минут. Твердая фаза (35.1 кг) утилизируется и передается на свалку твердых бытовых отходов, а жидкая поступает в приемную емкость 11 ($V = 6,0 \text{ м}^3$), где датчик 17 определяет остаточную концентрацию гемоглобина после коагуляции. Суммарное время проведения процесса коагуляции составляет 60 – 65 минут.

Из емкости 11 раствор насосом производительностью $2,0 \text{ м}^3/\text{час}$ подается на доочистку в блок фотохимической (УФ) обработки 13 (рис. 13). Одновременно в смеситель 13 из мерника 12 ($V = 0,1 \text{ м}^3$) перистальтическим насосом-дозатором 14 (производительность 2 л/час) подается 3,0 л раствора H_2O_2 (10%).

Блок УФ-обработки состоит из 6-ти последовательно соединенных фотохимических реакторов с импульсными ксеноновыми лампами типа ИНП-7/120 (по одной на реактор) с суммарной электрической мощностью 6 кВт. Лампы запитываются от одного энергосилового блока с потребляемой мощностью 7 кВт, подключаемого к промышленной 3-х фазной сети 380 В.

После УФ – обработки вода проходит через песчаный фильтр 15 и направляется в канализацию. Очистка фильтра осуществляется обратным током воды отбираемой насосом из емкости 11. Промывная вода направляется на вход емкости 1.

Данная схема может быть легко масштабирована для увеличения ее производительности.



1 - приемные емкости, $V = 6 \text{ м}^3$	8 - насос-дозатор (расход 235 л/ч)	15 - песчаный фильтр
2 - смеситель	9 - насос-дозатор (расход 235 л/ч)	16 - датчики концентрации
3 - камера хлопьеобразования $V = 6 \text{ м}^3$	10 - фильтр – пресс (произв. $10 \text{ м}^3/\text{ч}$)	17 - датчик концентрации
4- мерник с раствором Fe (III) $V = 500 \text{ л}$	11- приемная емкость, $V = 6 \text{ м}^3$	18 - датчик концентрации
5- мерник с щелочным раствором $V = 100 \text{ л}$	12- мерник с перекисью водорода 10 л	19 - датчик pH
6- мерник с флокулянтном $V = 200 \text{ л}$	13 – блок УФ-обработки (рис.17)	20,21 – насосы (расход $10 \text{ м}^3/\text{ч}$)
7- насос-дозатор (расход 235 л/ч)	14 - насос- дозатор (расход 2 л/ч)	22 – насос (расход $2,5 \text{ м}^3/\text{ч}$)

Рисунок 4-1 Принципиальная схема процесса очистки сточных вод от гемоглобина.

4.2. Опытно-промышленный фотоокислительный модуль для комплекса переработки жидких радиоактивных отходов

С использованием результатов, полученных в данной работе по заказу предприятия входящего в ГК «Росатом» - ОАО «Красная звезда», было разработано и изготовлено опытно промышленное оборудование, предназначенное для окисления органической составляющей жидких радиоактивных отходов при воздействии на них импульсным ультрафиолетовым излучением сплошного спектра в диапазоне длин волн 190-300нм.

Комплект оборудования «Бета 12500» включал в себя силовой шкаф, содержащий 5 блоков питания и встроенный пульт управления, а также 5 фотохимических реакторов. Основные параметры оборудования приведены в табл. 4-1.

*Таблица 4-1
Основные характеристики установки «Бета-12500»*

Наименование параметра	Величина
Максимальная производительность	12500 л/час
Напряжение питающей сети	380 В, 50 Гц
Максимальная потребляемая электрическая мощность не более :	6 000 Вт
Номинальная величина амплитудного значения импульсного разрядного тока через лампы не менее	700 А
Количество фотохимических реакторов	5

Всего было изготовлено 8 комплектов оборудования, которые на настоящий момент поставлены на Нововоронежскую АЭС для монтажа на комплекс переработки жидких радиоактивных отходов.

Планируемый срок ввода его в эксплуатацию 2016-2017 г.г.



Рисунок 4-2 Компоненты «Бета-12500» на территории завода-изготовителя - АО «Красная звезда», во время проведения испытаний.

Заключение

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 давлений, эксимерные лампы и светодиоды.

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 фотохимического реактора, 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 фотохимических реакторов с использованием в качестве загрязнителя широко применяемого на практике комплексона - ЭДТА.

На основе разработанной модели проведен выбор конструкции фотохимического реактора с целью повышения энергетической эффективности разрушения комплексонов и металл-органических комплексов, содержащихся в ЖРО. Критериальным эффективностью являлась максимизация минимальной дозы, набираемой частицей загрязнителя при прохождении активной зоны фотохимического реактора. Для заданного расхода жидкости, вида 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 фотохимического реактора на основе предложенной расчетной модели повышает его энергетическую эффективность на десятки процентов.

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.

Экспериментально исследована новая технология очистки сточных вод от высокомолекулярных органических соединений белковой природы, основанная на использовании традиционных реагентных методов,

филтрации 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.

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 ОАО "Красная Звезда" опытно-промышленного технологического оборудования (фотоокислительного модуля) для Нововоронежской АЭС, предназначенного для окисления органической составляющей ЖРО. Оборудование в количестве 8 модулей поставлено на станцию. Планируемый срок ввода в эксплуатацию – 2016-2017 г.г.

Список литературы

1. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ 99/2010). СП 2.6.1.2612-10. Москва: Минздрав России, 2010.
2. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). СанПин 2.6.1.2523-09. Москва: Минздрав России, 2009.
3. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. Москва: ДеЛи принт, 2008. 512 с.
4. Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-2002). СП 2.6.6.1168-02. Москва: Минздрав России, 2002.
5. Сбор переработка хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. НП-019-2000 // Вестник Госатомнадзора России. 2000. № 6 (12).
6. Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошинова А.М. Технология водоочистки на атомных энергетических установках. Киев: Наукова Думка, 1986. 272 с.
7. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. Москва: Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
8. Руденко Л.И., Джужа О.В., and Хан В.Е. Разработка способа очистки кубовых остатков жидких радиоактивных отходов от органических соединений и трансурановых элементов // Материалы 5-ой Международной конференции "Сотрудничество для решения проблемы отходов". Харьков. 2008.
9. Ампелогова Н.И., Симановский Ю.М., Трапезников А.А. Дезактивация в ядерной энергетике. Москва: Энергоатомиздат, 1982. 256 с.
10. Seliverstov A.F., Lagunova Y.O., and Ershov B.G. Recovery of Radioactive Cobalt from Aqueous EDTA Solutions Using Concentrated Ozone //

- Radiochemistry. 2009. Vol. 51. No. 3. pp. 326-328.
11. Руденко Л.И., Джужа В.Е., Хан О.В. Окислительная очистка жидких радиоактивных отходов от органических соединений и радионуклидов перманганатом калия // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. 2007. № 2. С. 143-146.
 12. Савкин А.Е., Моренова А.Г., Захарова Е.В. Окислительно-сорбционная очистка кубовых остатков Ленинградской АЭС от радионуклидов // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 4. С. 362.
 13. Garnov A.Y., Gogolev A.V., and Shilov V.P. Catalytic Decomposition of Organic Anions in Alkaline Radioactive Waste: 1. EDTA Oxidation // Radiochemistry. 2002. Vol. 44. No. 5. pp. 482-488.
 14. Venkatadri R., Peters R.W. Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis // Hazardous Waste & Hazardous Materials. 1993. Vol. 10. No. 2. pp. 107-149.
 15. Seliverstov A.F., Ershov B.G., and Kamrukov A.S. Oxidative Degradation of EDTA in Aqueous Solutions under UV Irradiation // Radiochemistry. 2008. Vol. 50. No. 1. pp. 70-74.
 16. Шевченко М.А., Марченко П.В., and Таран П.Н. Окислители в технологии водообработки. Киев: Наукова думка, 1979. 176 pp.
 17. Мартынов ПН и др., "Способ переработки жидких радиоактивных отходов от применения дезактивирующих растворов," 2473145, 2013.
 18. Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Милютин В.В., Ершов Б.Г. Выделение радиоактивного кобальта (^{60}Co) из водных растворов, содержащих ЭДТА // Материалы научно-технического семинара молодых ученых и аспирантов ФГУП «РАДОН» и ИФХЭ РАН. Сергиев Посад. 2013.

19. Алешин А.М., Гусев Б.А., Мирошниченко И.В. Анализ эффективности рецептур растворов и технологий дезактивации парогенераторов ПГ-440 И ПГВ-1000М // Материалы 7го международного семинара по горизонтальным парогенераторам. Подольск. 2006.
20. Караффа-Корбутть В.В. Озонь и его применение въ промышленности и санитарии. Санкт-Петербург: Образование, 1912.
21. Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., and Ершов Б.Г. Окислительное разложение оксалат-ионов в водных растворах концентрированным озоном // Атомная энергия. 2012. Vol. 111. No. 5. pp. 31-35.
22. Омельчук В.В., Стахив М.Р., Савкин А.Е. Разработка технологии и переработка кубовых остатков на Кольской АЭС. // Безопасность окружающей среды. 2007. № 3. С. 34-37.
23. Hoigne J. In Progress Technologies for water treatment. Ed. Plenum. Press, 1988.
24. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. Москва: Наука, 1974. 322 с.
25. Masschelein W.J. Processes unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. CEVEIOS. Hiege., 1996.
26. Дмитриев С.А., Савкин А.Е., and Варлаков А.П. Переработка жидких радиоактивных концентратов первой в мире АЭС // Сб. докладов. Безопасность ядерных технологий. Обращение с радиоактивными отходами. 7 международная конференция. Санкт-Петербург. 2004.
27. Савкин А.Е. Переработка кубовых остатков АЭС с использованием селективных сорбентов. Москва, 1999. 24 с.
28. Wang J., Wang X., and Li G. Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis // Journal of Hazardous Materials, 2009, V.176, P. 333-338. 2009. Vol. 176. pp. 333-338.

29. Appaw C., Adewuyi Y.G. Destruction of carbon disulfide in aqueous solutions by sonochemical oxidation // *J. Hazard. Mater.* 2002. No. 90. pp. 237–249.
30. William H.G., Joon-Wun Kang, and Douglas H.C. The chemistry of water treatment processes involving Ozone, Hydrogen Peroxide and ultraviolet radiation. // *Ozone science & engineering.* 1987. Vol. 9. pp. 335-352.
31. Ku Y., Wang L., and Shen Y. Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H₂O₂ process // *J. Hazard. Mater.* 1998. Vol. 60. pp. 41-55.
32. Лагунова Ю.О. Использование озона и пероксида водорода для окислительного разложения органических комплексонов в процессах очистки ЖРО. 2011. 165 с.
33. Авраменко ВА и др., "Способ переработки кубового остатка жидких радиоактивных отходов.," №2297055, 2006.
34. Avramenko V.A., Zheleznov V.V., and Kaplun E.V. Sorption-reagent method in liquid radioactive waste management // В сборнике: *Materials Research Society Symposium - Proceedings Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXV.* Boston. 2002.
35. Avramenko V., Mayorov V., and Marinin D. Macroporous catalysts for hydrothermal oxidation of metallorganic complexes at liquid radioactive waste treatment // В сборнике: *Proceedings of the International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, ICEM Сеп. "ASME 2010 13th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management ICEM2010".* 2010.
36. Braehler G., Rieck R., and Avramenko V.A. Nuclide separation by hydrothermal treatment and ion exchange: a highly effective method for treatment of liquid effluents // В сборнике: *Proceedings of the International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental*

Remediation, ICEM Сер. "ASME 2011 14th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, ICEM 2011". 2011.

37. Сергиенко В.И., Авраменко В.А., Голуб А.В. Гидротермальная переработка кубовых остатков АЭС // Материалы конференции "Вологдинские чтения". 2008.
38. Зефирова НС, редактор. Химическая энциклопедия. Большая российская энциклопедия-е изд. Москва. 1998. 3400 с.
39. Block SS, editor. Disinfection, Sterilization, and Preservation. 5th ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2001. 1481 pp.
40. ISO 21348 Process for Determining Solar Irradiances. 2007.
41. Novikov D.O., Lagunova Y.O., and Kamrukov A.S. Photo-oxidative degradation of oxalate ions with concentrated ozone using high-intensity pulsed continuum UV radiation // High Energy Chemistry. 2014. Vol. 48. No. 6. pp. 389-390.
42. Beltran F.J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. CRC Press, 2003. 384 pp.
43. // Веб-сайт компании "Xenozone". URL: <http://www.xenozone.ru/support/aop> (дата обращения: 3.12.2014).
44. Rekab K., Lepeytre C., and Dunanda M. H₂O₂ and/or photocatalysis under UV-C irradiation for the removal of EDTA, a chelating agent present in nuclear waste waters // Applied Catalysis A: General. 2014. Vol. 488. pp. 103-110.
45. Seshadri H., Sinha P.K. Efficient decomposition of liquid waste containing EDTA by advanced oxidation nanotechnology // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 292. pp. 829-835.
46. Rekab K., Lepeytre C., Goettmann F., and Dunand M. Degradation of a

- cobalt(II)–EDTA complex by photocatalysis and H₂O₂/UV-C. Application to nuclear wastes containing ⁶⁰Co // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014.
47. Janssens I., Tanghe T., and Verstraete W., "Micropollutants: A bottleneck in sustainable wastewater treatment," // Water Science and Technology, Vol. 35, No. 10, 1997. pp. 13-26.
 48. Worthington , "Organic Micropollutants in the Aqueous Environment," // Studies in Environmental Science, Vol. 29, 1986. pp. 235–244.
 49. Кармазинов Ф.В., Костюченко С.В., Кудрявцев Н.Н. Ультрафиолетовые технологии в современном мире: Коллективная монография. Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2012. 392 с.
 50. Wennmalm , Gunnarsson , "Public Health Care Management of Water Pollution with Pharmaceuticals: Environmental Classification and Analysis of Pharmaceutical Residues in Sewage Water," // Therapeutic Innovation & Regulatory Science, Vol. 39, No. 5, 3005. pp. 291-297.
 51. Insa , Petrovic , and Barceló , "Occurrence and spatial distribution of EDCs and related compounds in waters and sediments of Iberian rivers," // Science of The Total Environment, Vol. 503-504, 2015. pp. 69-86.
 52. Baranda A., Fundazuri O., and Martínez I., "Photodegradation of several triazidic and organophosphorus pesticides in water by pulsed light technology," // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 286, 2014. pp. 29-39.
 53. Камруков А.С., Козлов Н.П., Селиверстов А.Ф. Фотохимическая очистка воды широкополосным импульсным УФ излучением // Безопасность в техносфере. 2006. № 1. С. 38-44.
 54. Гембицкий , Клинецвич , "Влияние неблагоприятных факторов военного труда на состояние здоровья военнослужащих," // Военно-медицинский журнал, Vol. 40, 1983.

55. Kinne M., Poraj-Kobielska M., and Ralph S.A., "Oxidative cleavage of diverse ethers by an extracellular fungal peroxygenase," // The Journal of Biological Chemistry, Vol. 284, 2009. pp. 29343–29349.
56. Office of Environmental Health Hazard Assessment. Proposition 65 List of Chemicals. California: OEHHA, 2015.
57. Vescovia , Colemanb H.M., and Amala , "The effect of pH on UV-based advanced oxidation technologies – 1,4-Dioxane degradation," // Journal of Hazardous Materials, Vol. 182, No. 1-3, 2010. pp. 75-79.
58. Koutchma T. Preservation and Shelf Life Extension UV Applications for Fluid Foods. Academic Press, 2014. 50 pp.
59. Schalk S., Volker A., and Erich A. UV-Lamps for Disinfection and Advanced Oxidation - Lamp Types, Technologies and Applications. Heraeus Noblelight GmbH, 2013.
60. Каталог продукции Light Sources, Inc. 2013.
61. Репета В.Б., Шибанов В.В., "Устройства, генерирующие УФ излучение," // Флексо плюс, № 1, 2006.
62. Каталог продукции НПО ЛИТ. 2014.
63. Liua X.L., Wua F., and Denga N.S. Photodegradation of 17-ethynylestradiol in aqueous solution exposed to a high-pressure mercury lamp (250 W) // Environmental Pollution. 2013. Vol. 126. No. 3. pp. 393-398.
64. Jin S., Sharpless C., and Linden K. Aging evaluation of medium-pressure mercury lamps under typical operating conditions for drinking water disinfection applications // Proceedings of the Water Environment Federation, Disinfection 2007. 2007.
65. Ломаев М.И., Скакун В.С., Соснин Э.А. Эксилампы — эффективные источники спонтанного УФ и ВУФ излучения // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 2. С. 201-217.

66. Kogelschatz U. Silent-discharge driven excimer UV sources and their applications // J. Appl. Surface Science. 1992. No. 54. pp. 410-423.
67. Соснин Э.А., Пикулев А.А., Тарасенко В.Ф. Исследование оптических характеристик цилиндрических эксиплексных и эксимерных ламп с сверхвысокочастотным возбуждением // Журнал технической физики. 2011. Т. 81. № 4.
68. Izyumov S.V., Chabak A.F., and Shchekotov E.Y. Optimization of Integrated Advanced VUV/UV/O₃/H₂O₂ Destruction of Organic Matter and Degasification of Dissolved Oxygen in Industrial Condensate Water // Материалы "The 19th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil". San Diego. 2013.
69. Соснин Э.А. Действие излучения газоразрядных эксиламп на жидкую и газовую фазы органических веществ. Томск. 2009. 287 pp.
70. Каталог продукции Roithner Lasertechnik GmbH. 2014.
71. Charter C. Master degree thesis: "UV-LED irradiation technology for point-of-use water disinfection in developing communities". Colorado. 2009. 75 pp.
72. Korovina E., Selishcheva D., and Besova A. UV-LED TiO₂ photocatalytic oxidation of acetone vapor: Effect of high frequency controlled periodic illumination // Applied Catalysis B: Environmental. 2015. Vol. 163. pp. 143-149.
73. Mohammadhossein R., Mostafa F. Kinetic study for photocatalytic degradation of Direct Red 23 in UV-LED/nano-TiO₂/S₂O₈²⁻ process: Dependence of degradation kinetic on operational parameters // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. Vol. 20. No. 5. pp. 3695-3702.
74. Бобыль А.В., Конников С.Г., and Устинов В.М. Радиационно-стимулированная деградация поверхности GaAs и транзисторных структур с высокой подвижностью электронов // Физика и техника

полупроводников. 2012. Vol. 46. No. 6.

75. Ершов Б.Г., Камруков А.С., Селиверстов А.Ф. Разработка комбинированного фотохимического метода очистки воды от высокотоксичных соединений // Сб. научн. трудов «Проекты развития инфраструктуры города». Москва. 2004.
76. Ершов Б.Г., Камруков А.С., Козлов Н.П. Новая фотохимическая технология переработки жидких радиоактивных отходов // Сб. научных трудов VI Междунар. Симпозиума по радиационной плазмодинамики. РПД-2003. 2003.
77. Скворцов Л.С., Варшавский В.Я., and Камруков А.С. Очистка сильно загрязненных стоков от полигонов захоронения твердых бытовых отходов // Тез. Докл. II Междунар. Конгресса «Вода: экология и технология» Акватэк-96. 1996.
78. Скворцов Л.С., Варшавский В.Я., and Камруков А.С. Очистка фильтрата полигонов твердых бытовых отходов // Чистый город. 1998. No. 2. pp. 2-7.
79. Гончарова А.Я., Камруков А.С., Кирпиченков А.Б. Фотоокислительная деструкция гемоглобина в водных растворах под действием высокоинтенсивного импульсного излучения сплошного спектра // Химико-фармацевтический журнал. 2008. Т. 42. № 10. С. 30-32.
80. Козлов Н.П., редактор. Плазменная техника и плазменные технологии: Сб. научн. Трудов. НИЦ "Инженер", 2003.
81. Камруков А.С., Козлов Н.П., Новиков Д.О. Экспериментальные исследования деструкции этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в водных растворах с высокой концентрацией азотнокислого натрия при воздействии импульсного широкополосного ультрафиолетового излучения // Наука и образование. 2013. № 6. С. 71-80.

82. Новиков Д.О., Камруков А.С., Козлов Н.П. Фотоокислительная деструкция эдта в водных растворах импульсным УФ излучением сплошного спектра // Материалы 40-ой Звенигородской конференции по физике плазмы и УТС. Звенигород. 2013.
83. Каталог импульсных ламп.
84. Vartanian GM, editor. Ultraviolet Disinfection Guidelines for Drinking Water and Water Reuse. 3rd ed. Fountain Valley, CA: National Water Research Institute, 2012. 100 pp.
85. Колмогоров А.Н., "Уравнения турбулентного движения несжимаемой жидкости," // Изв. АН СССР, Т. 6, 1942. С. 56-58.
86. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. 7-е изд. Москва: Дрофа, 2003. 840 с.
87. Menter. Methoden, Möglichkeiten, Grenzen numerischer Stromungsberechnungen. Kurzlehrgang NUMET 2002: Numerische Methoden zur Berechnung von Stromungs- und Wärmeübertragungs-problemen. Erlangen. 2002. 180 pp.
88. Spalart P.R., "Strategies for turbulence modeling and simulation," // Int. J. Heat Fluid Flow, Vol. 21, 2000. pp. 252-263.
89. Курносов М.М. К выбору моделей турбулентности для расчетов теплогидравлических параметров в соединениях трубопроводов РУ типа ВВЭР // Материалы 5-ой международной научно-технической конференции "Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР". Подольск. 2007.
90. Гарбарук А.В., Стрелец М.Х., Шур М.Л. Моделирование турбулентности в расчетах сложных течений. Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2012. 88 с.
91. Wilcox D. Turbulence Modeling for CFD. 2nd ed. Anaheim: DCW Industries,

1998. 174 pp.
92. Boussinesq J., "Theorie de l' Ecoulemen Tourbillant.," // Mem. Presentes par Divers Savants Acad. Sci. Inst. Fr., Vol. 23, 1877. pp. 46-50.
 93. Menter F.R. Zonal Two Equation $k-\omega$ Turbulence Models for Aerodynamic Flows // AIAA Paper. 1993. pp. 93-2906.
 94. Menter F.R., "Two-Equation Eddy-Viscosity Turbulence Models for Engineering Applications," // AIAA Journal, Vol. 32, No. 8, 1994. pp. 1598-1605.
 95. Валландер С.В. Лекции по гидроаэромеханике. Учеб. пособие. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1978. 296 pp.
 96. Островский ГМ, редактор. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч.1. С.-Пб.: АНО НПО "Профессионал", 2004. 848 с.
 97. Медников Е.П. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. М.: Наука, 1980. 176 pp.
 98. Санитарно-эпидемиологический надзор за обеззараживанием сточных вод УФ излучением: МУ 2.1.5.732-99. Москва: Минздрав России, 1999.
 99. // Веб-сайт компании LightStreamUV: [сайт]. URL: <http://www.lightstreamuv.com/products> (дата обращения: 05.09.2012).
 100. Ho C., Khalsa S., Wright H., and Wicklein E. Computational Fluid Dynamics Based Models for Assessing UV Reactor Design and Installation. Water Research Foundation, 2011. 166 pp.
 101. Wols B.A. CFD in drinking water treatment. Gildeprint drukkerijen, 2010. 176 pp.
 102. // Блог компании Intel / Хабрахабр: [сайт]. [2012]. URL: <http://habrahabr.ru/company/intel/blog/144388/> (дата обращения: 13.05.2015).
 103. Ansys corp. Manual ANSYS CFX, Release 12.0. 2012.

104. Камруков А.С., Кулебякина А.И. Инженерные методы расчета импульсных ксеноновых ламп. М.: ООО НИЦ «Инженер» (Союз НИО), 2010. 222 pp.
105. Андреев С.И., Ивасенко Н.Ф. Основы расчета импульсных ксеноновых ламп. Томск: Издательство Томского университета, 1982. 153 с.
106. Маршак И.С. Импульсные источники света. Москва: Энергия, 1978.
107. Goncz J.H., "Resistivity of Xenon Plasma," // Journal of Applied Physics, Vol. 36, No. 3, Jan 1965. pp. 742-743.
108. Markiewicz J.P., Emmett L., "Design of Flashlamp Driving Circuits," // IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 2, No. 11, Dec 1966. pp. 707 - 711.
109. Камруков А.С., Кулебякина А.И. Импульсные ксеноновые лампы. Техника, эксперимент, расчет. Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. 85 с.
110. Андреев С.И., Гаврилов В.Е., "Излучательная способность плотной ксеноновой плазмы, возникающей при разряде в кварцевой трубке," // ЖПС, Т. 13, № 6, 1970. С. 988-991.
111. Биберман Л.М., Норман Г.Э., "Непрерывные спектры атомарных газов и плазмы," // УФН, Т. 91, № 2, 1967. С. 194 - 246.
112. Андреев С.И. Импульсные разряды в плотных газах и их излучение. Москва. 1977. 328 с.
113. M.F. M. Radiative Heat Transfer. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2003. 842 pp.
114. COMSOL. Heat Transfer Module User's Guide. 2014. 374 pp.
115. Fiveland W., "The Selection of Discrete Ordinate Quadrature Sets for Anisotropic Scattering," // Fundamentals of Radiation Transfer, Vol. 160, 1991. pp. 89-96.
116. Шамб У., Сеттерфильд Ч., Вентворс. Перекись водорода. Москва: И.Л.,

1958.

117. М.Е.Позина, редактор. Перекись водорода и перекисные соединения. Г.Н-Т.И. Химической литературы, 1951.
118. Sörensen M., Frimmel F.H., "Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H₂O₂ process: Influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl-4-sulfonate and 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonate," // Water Research, Vol. 31, No. 11. pp. 2885-2891.
119. Jiraroja , Unoba F., and Hagege A., "Degradation of Pb–EDTA complex by a H₂O₂/UV process.," // Water Research, Vol. 40, 2006. pp. 107-112.
120. Кесслер Г. Ядерная энергетика. Москва: Энергоатомиздат, 1986. 264 pp.
121. Chen Z., Sun Q., Xi , and Owens G., "Speciation of metal–EDTA complexes by flow injection analysis with electrospray ionization mass spectrometry and ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry.," // J. Sep. Sci., Vol. 31, 2008. pp. 3796 – 3802.
122. Бабко А.К., Волкова А.И., Лисиченок С.Л., // ЖНХ, Т. 11, 1966. С. 477.
123. Бабенко. Очистка воды коагулянтами. Москва: Наука, 1977.
124. Градов В.М., Щербаков А.А., "Расчет электрофизических характеристик дуговых разрядов в криптоне и ксеноне," // ТВТ, Т. 17, № 6, 1979. С. 1161 -1166.

Приложение 1



Акционерное общество
«Красная Звезда»
ФИЛИАЛ «ТЕКСТИЛЬЩИКИ»
(филиал «Текстильщики»
АО «Красная Звезда»)

Волжский бульвар, 51
г. Москва, 109462
тел: (499) 176-92-23,
факс: (499) 179-70-61
e-mail: filial_t@mail.ru
ОГРН 1117746689675

ИНН/КПП 7726682003 / 772143001

24.11.2015 г. № 211Т.1-14/434
на № _____ от _____

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Новикова Д.О. на тему «Разработка методов и устройств окислительного разложения сложных органических соединений под воздействием высокоинтенсивного импульсного излучения сплошного спектра»

Результаты диссертационной работы Новикова Д.О. (раздел 3.1 «Экспериментальные исследования процессов деструкции металлорганических комплексов и комплексонов в ЖРО»), касающиеся проведенных экспериментов по определению режимов работы импульсных источников излучения, влияния температуры обрабатываемых растворов и наличия экранирующих веществ на процесс деструкции металлорганических комплексов и комплексонов, использованы в виде рекомендаций по проектированию фотоокислительных модулей для комплекса переработки жидких радиоактивных отходов. Новиков Д.О. принимал непосредственное участие в разработке и изготовлении вышеуказанного оборудования.

С уважением,
Директор



Г.М. Чечельницкий

Приложение 2



Российская академия наук

Федеральное государственное унитарное предприятие

**Экспериментальный завод научного приборостроения
со Специальным конструкторским бюро**

142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 9.

Тел.: 8 (495) 993-37-57, 993-49-69, 993-52-42, 993-49-42, 702-95-74, Факс: 8 (49652) 4-95-88.

Электронная почта: efse@ezan.ac.ru Интернет: <http://www.ezan.ac.ru>

19.11.15 № ИСХ-3345/05

На _____ от _____

АКТ

внедрения результатов

диссертационной работы Новикова Д.О. на тему

«Разработка методов и устройств окислительного разложения сложных органических соединений под воздействием высокоинтенсивного импульсного излучения сплошного спектра».

Результаты диссертационной работы Новикова Д.О. (раздел 2 «Разработка расчетной модели фотохимического реактора на основе источника высокоинтенсивного излучения сплошного спектра»), касающиеся теоретической оптимизации конструкции фотохимического реактора, использованы в качестве основы для разработки конструкции фотохимических реакторов для макета фотоокислительного модуля при выполнении ПНИ по теме «Разработка плазменно-оптической технологии и технических средств деструкции металлоорганических соединений для промышленных комплексов переработки жидких радиоактивных отходов» (уникальный номер RFMEFI57414X0067) в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» Минобрнауки России.

Генеральный директор ФГУП ЭЗАН

д.т.н., член-корр. РАН



В.А. Бородин

Приложение 3

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ
(СТРУКТУРНОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ)

105005, г. Москва, ул. 2-ая Бауманская, д.5
тел./факс (8 499) 263-68-74
E-mail: nilcen@power.bmstu.ru
ОКПО 44944043
ИНН/КПП 7701002520/770102027

18.11.2015 № 34-01-08/219

АКТ

**внедрения результатов диссертационной работы Новикова Д.О. на тему
«Разработка методов и устройств окислительного разложения сложных
органических соединений под воздействием высокоинтенсивного импульсного
излучения сплошного спектра»**

Настоящим подтверждаю, что ниже перечисленные результаты диссертационной работы Новикова Д.О. использованы при выполнении прикладных научных исследований в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» Минобрнауки России по теме «Разработка плазменно-оптической технологии и технических средств деструкции металлоорганических соединений для промышленных комплексов переработки жидких радиоактивных отходов» (тема ГЭ-4335сп, Соглашение № 14.574.21.0067 от 27.06.2014, уникальный номер RFMEFI57414X0067).

Материалы диссертации, приведенные в разделе 1.1. «Органические соединения в составе жидких отходов техногенного характера» и содержащие описание свойств источников излучения и металлоорганических комплексов и комплексонов, использованы при постановке задач экспериментальных исследований на макете фотоокислительного модуля.

Материалы диссертации, приведенные в разделах 3.1.1 «Конструкция и описание работы экспериментального оборудования», 3.1.2 «Определение основных характеристик процесса разрушения ЭДТА», 3.1.3 «Выбор окислителя для комбинированного окислительного процесса» и содержащие экспериментальное сравнение эффективности разрушения органических соединений под действием излучения генерируемого ртутной лампой низкого давления и импульсной ксеноновой лампой в присутствии дополнительных окислителей, использованы в виде рекомендаций для подготовки технического задания и проектирования экспериментального стенда.

Директор



В.И. Крылов

Приложение 4



АКТ
внедрения результатов
диссертационной работы Новикова Д.О. на тему
«Разработка методов и устройств окислительного разложения сложных
органических соединений под воздействием высокоинтенсивного
импульсного излучения сплошного спектра».

Результаты диссертационной работы Новикова Д.О. (раздел 2 «Разработка расчетной модели фотохимического реактора на основе источника высокоинтенсивного излучения сплошного спектра»), касающиеся теоретической оптимизации конструкции фотохимического реактора, использованы в качестве рекомендаций для разработки конструкции фотохимических реакторов, входящих в комплексное оборудование по очистке и обеззараживанию воды, разрабатываемое в рамках международного проекта «InPULSe - Integrated Pulsed ULtraviolet Systems for water treatment and disinfection» поддержанного фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере и австрийским государственным агентством по научным исследованиям (FFG).

Генеральный директор

ООО «НПП Мелитта»



Я.А. Гольдштейн

Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-Производственное Предприятие
«Мелитта»

117977, г.Москва
ул.Миклухо-Маклая, д.16/10
Тел./Факс: (495) 729-35-34
e-mail: mail@melitta-uv.ru
www.melitta-uv.ru