

УДК 628.543.15

Облучение метанольных растворов Xe_2 - и KrCl -эксиллампами барьерного разряда

Ю.В. Медведев, Ю.И. Полыгалов (Томскгазпром), В.И. Ерофеев (Томскнефтехим),
М.В. Ерофеев, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко (Институт сильноточной электроники СО РАН),
В.А. Истомин (ВНИИГАЗ)

В связи с широким использованием в нефтехимической и газовой промышленности метанола имеется потребность в разработке новых методов утилизации водометанольных растворов (ВМР) низких концентраций – различных промышленных технологических ВМР и сточных вод, содержащих метанол и другие кислородорганические соединения и превышающих предельно допустимые концентрации по метанолу (1 мг/л) в несколько раз [1]. Были исследованы возможности использования ультрафиолетового излучения эксилламп для доочистки сточных вод от метанола посредством его окисления до диоксида углерода и воды в присутствии окислителей.

При попадании в воду метанол снижает содержание в ней O_2 (вследствие окисления метанола). Концентрация выше 4 мг/дм³ влияет на санитарный режим водоемов. При концентрации 200 мг/дм³ наблюдается торможение биологической очистки сточных вод. Поэтому существующие в настоящее время биологические методы очистки не позволяют сразу перерабатывать и утилизировать технологические и сточные воды с таким повышенным содержанием метанола.

За последние два десятилетия разрабатываются методы разложения метанола излучением. При небольших концентрациях метанола в воздушных средах (~0,5 мг/м³) применяется метод фотокаталитического окисления на поверхности фотокатализатора (обычно, в силу экологичности, используется TiO_2) под действием мягкого ультрафиолетового излучения диапазона А (с длиной волны λ более 300 нм). Реакция протекает при комнатной температуре, при этом токсичные примеси не накапливаются на фильтре, а разрушаются до безвредных компонентов воздуха (до диоксида углерода, воды и азота).

Появление в 90-е гг. прошлого века новых источников вакуумного ультрафиолетового излучения – эксилламп на димерах ксенона Xe_2^* , излучающих преимущественно вблизи $\lambda = 172$ нм, – дало толчок развитию так называемых передовых окислительных технологий или АОТ (от английского «advanced oxidation technologies»)¹. Под действием излучения подобных источников вода подвергается гомолизу, образуя атомы водорода и гидроксил-радикалы: $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \text{H} \cdot + \cdot\text{OH}$, с высоким квантовым выходом 0,42. Благодаря этому растворенная в воде токсичная органика может быть нейтрализована.

Процесс хорошо себя показал для разложения самых различных органических веществ, однако концентрация загрязнителя при этом обычно не очень высока (на уровне 10–100 ppm). Для интенсификации фотолиза требуется, например, осуществлять облучение паров жидкости, что получило название «фотореактивная дистилляция». Другим методом повышения производительности фотолиза коротковолновым излучением является добавление окислителя к раствору органики. Например, в [2] помимо облучения эксил-

лампой на димерах ксенона (ABB, Baden, Switzerland), потребляющей 150 Вт (длина 25 см, внешний диаметр 3 см), раствор метанола смешивался с азотной кислотой. Это в несколько раз ускоряло разложение метанола, причем снижение концентрации исходных ионов NO_3^- было на три порядка быстрее в присутствии метанола, чем в соответствующих экспериментах с чистыми растворами нитратов.

Настоящая работа посвящена изучению возможности обработки растворов метанола вакуумным ультрафиолетовым (172 нм) и коротковолновым ультрафиолетовым излучением диапазона С (222 нм) с целью последующей оценки пригодности этих процессов в промышленных масштабах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Эксперименты проводились на двух фотореакторах, источником излучения в которых служили Xe_2 - и KrCl -эксиллампы барьерного разряда. Лампы были предварительно исследованы и оптимизированы [3–5]. Конструкция фотореакторов показана на рис. 1.

Для исследования были взяты растворы метанола различной концентрации (10–350 мг/л), а также технологический раствор, содержащий метанол и формальдегид производства ОАО «Томский НХЗ». Под давлением гелия раствор метанола из реактора 4 по кварцевой трубке проходил через двухбарьерную коаксиальную KrCl -эксиллампу 6, где подвергался воздействию УФ-излучения с длиной волны 222 нм (рис. 1, а). KrCl -эксиллампа состояла из двух коаксиальных кварцевых трубок длиной 60 см и диаметром 65 и 40 мм с коэффициентом пропускания кварцевой оболоч-

¹ Используются также аббревиатуры AOP (от английского «advanced oxidation processes») и EOP (от английского «enhanced oxidation processes»).

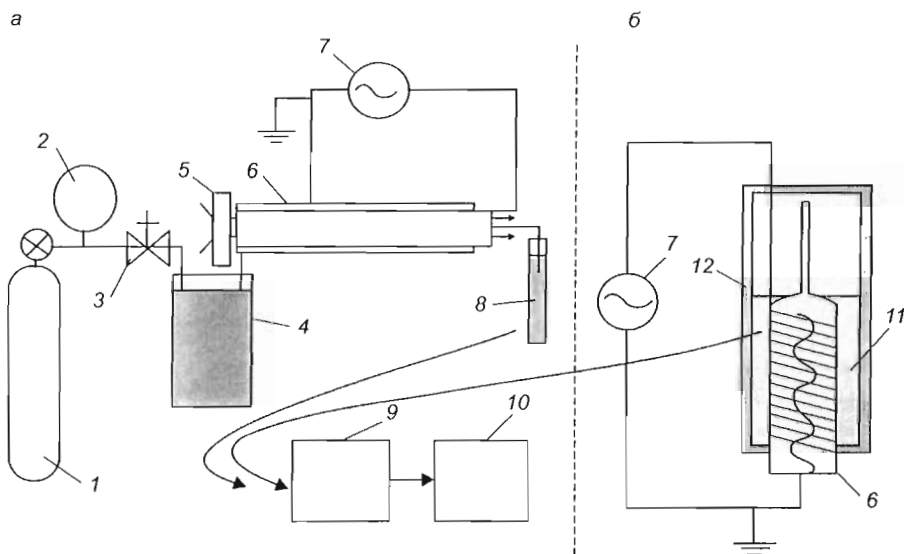


Рис. 1. Конструкция проточных фотореакторов на основе Xe₂- и KrCl-эксимерных барьерных разрядов: 1 – баллон с гелием; 2 – манометр; 3 – вентиль; 4 – реактор; 5 – вентилятор; 6 – эксимерная лампа; 7 – источник питания; 8 – пробосборник; 9 – хроматограф; 10 – самоподогреватель; 11 – метанол; 12 – цилиндрический корпус

ки в области 222 нм не менее 80 %. Средняя излучаемая мощность KrCl-эксимерной лампы составляла приблизительно 60 Вт. Более полное описание эксимерной лампы приведено в [3]. После ультрафиолетового облучения раствор собирался в пробосборник 8 и анализировался на газовом хроматографе. Состав ВМР исходного и после ультрафиолетового облучения определяли газохроматографическим методом на хроматографе «Цвет-500» с пламенно-ионизационным детектором на кварцевой колонке (длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм), наполненной сорбентом Рогораг Т. Погрешность определения концентрации метанола газохроматографическим методом составляла ±2,5 %.

В случае применения фотореактора на основе Хе₂-эксимерной лампы (рис. 1, б), метанольный раствор наливался в герметичный цилиндрический сосуд 12 диаметром 80 мм, в котором помещалась Хе₂-эксимерная лампа 6 [4, 5]. Средняя мощность излучения на длине волны 172 нм составляла не менее 2 Вт (что соответствует светимости 20 мВт/см²). В ходе облучения раствор барботировался азотом. После ультрафиолетового облучения раствор анализировался на хроматографе «Цвет-500» 9. Каждый эксперимент повторялся не менее двух раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В предварительных экспериментах по облучению метанольных растворов KrCl-

эксимерной лампы не было зафиксировано значительного изменения концентрации метанола. Поэтому в дальнейшем в ВМР добавляли 0,01%-й раствор азотной кислоты при массовом отношении метанола к азотной кислоте 10 к 1. На рис. 2 показана зависимость концентрации метанола в водном растворе от времени облучения KrCl-эксимерной лампы (λ ≈ 222 нм) барьерного разряда. Из рисунка видно, что за 16 мин облучения концентрация метанола в растворе снижается на порядок (с 338 до 14,6 мг/л). При этом концентрация азотной кислоты уменьшилась в 4 раза. При том же времени облучения технологических растворов, содержащих метанол, Хе₂-эксимерной лампы (λ ≈ 172 нм) концентрация

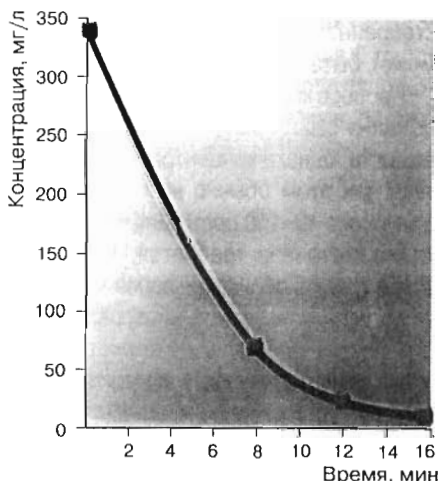


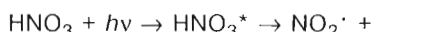
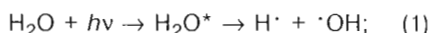
Рис. 2. Зависимость концентрации метанола в водном растворе от времени облучения

метанола снизилась с 35 и 175 мг/л до 2,6 и 39,2 мг/л соответственно.

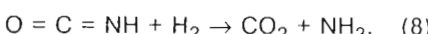
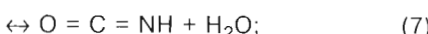
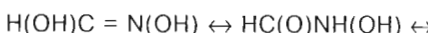
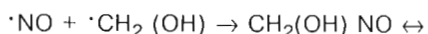
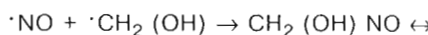
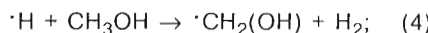
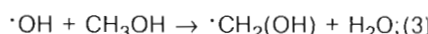
Изменение концентрации метанола в растворе в зависимости от времени облучения Хе₂-эксимерной лампой приведено ниже:

Время облучения, мин	0	12	16
Концентрация, мг/л:			
первый эксперимент	35	3,43	2,6
второй эксперимент	175	58,4	39,2

Под воздействием ультрафиолетового излучения ВМР, содержащих азотную кислоту, происходит фотолиз воды и азотной кислоты с образованием высокореактивных радикалов ·OH, ·H, NO₂· и ·NO:



которые в дальнейшем вступают в различные реакции с метанолом с образованием конечных продуктов CO₂, H₂O и NH₃. Реакция (1) идет при облучении длинами волн λ < 190 нм, поэтому Хе-эксимерная лампа на димерах ксенона идеально подходит для ее инициирования.



Фотолиз воды является главной фотохимической реакцией в водных растворах, содержащих органические (метанол) и (или) неорганические соединения (азотная кислота или соль азотной кислоты), и уменьшение содержания метанола в ВМР происходит за счет взаимодействия с этими промежуточными продуктами первичных радикалов ·OH, ·H, NO₂· и ·NO – реакции (3) и (4). Необходимо отметить, что наиболее эффективно и с большей скоростью протекает реакция (3), чем реакция (4), которая значительно не влияет на общую скорость уменьшения концен-

трации м

метанола
Наибс
являются
·OH, в ре
дикалы ·
акцию с
разовани
действи
·OH обр
·CHC
·CH(OH)
ляются
равныни
ми взаи
с радик
Под вос
фиолет
па, λ ≈
азотной
ное и зл
NO₂· и
исходит
кого ве
(реакц

Таки
рафиол
λ ≈ 17
присут
соотно
равно
ВМР у
пользо
ния с
эксимер
дукта-1
диокси
Так
излуче
ся для
нола v

Списс

1. Бекк работк дра-Би
2. Gori photoly of orga Photob
3. Лом Мощн: рьернк Т. 28.
4. Arr Forma Singl Curval V. 12.
5. Arr Volum Xenor V. 14.

мг/л до
анола в
ени об-
о ниже:

16
2,6
39,2

этого-
отную
азот-
коре-
NO:

(1)

(2)

раз-
азо-
O и
дли-
кси-
юд-

(3)

(4)

↔

(5)

→

б)

→

7)

)

-

)

-

3

трации метанола (в результате реакции метанола с радикалом $\cdot\text{OH}$).

Наиболее эффективными реакциями являются реакции метанола с радикалом $\cdot\text{OH}$, в результате которой образуются радикалы $\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$, которые вступают в реакцию с молекулярным кислородом с образованием формальдегида. При взаимодействии формальдегида с радикалами $\cdot\text{OH}$ образуются промежуточные радикалы $\cdot\text{CHO}$ или их гидратированная форма $\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$, которые в дальнейшем окисляются молекулярным кислородом в муравьиную кислоту. Конечными продуктами взаимодействия муравьиной кислоты с радикалами $\cdot\text{OH}$ являются CO_2 и вода. Под воздействием вакуумного ультрафиолетового облучения (Xe_2 -эксиллампа, $\lambda \approx 172$ нм) на ВМР в присутствии азотной кислоты происходит одновременное и значительное уменьшение NO_3^- на NO_2^- и NH_4^+ , под действием которых происходит эффективный распад органического вещества (метанола) на CO_2 и H_2O (реакции (5)–(8)) [2].

Таким образом, под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны $\lambda \approx 172$ нм (Xe_2 -эксиллампа) на ВМР в присутствии азотной кислоты (массовое соотношение метанол/азотная кислота равно 10/1) концентрация метанола в ВМР уменьшается в 13 раз, а при использовании ультрафиолетового излучения с длиной волны $\lambda \approx 222$ нм (KrCl -эксиллампа) – в 23 раза. Основными продуктами окисления метанола являются диоксид углерода и вода.

Таким образом, ультрафиолетовое излучение эксилламп может использоваться для доочистки сточных вод от метанола и других органических веществ.

Список литературы

1. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технологии обработки газа и конденсата. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. – 596 с.
2. Gonzalez M.C., Braun A.M. Vacuum UV photolysis of aqueous solutions of nitrate. Effect of organic matter. II. Methanol// J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. – 1996. – V. 95. – P. 67–72.
3. Ломаев М.И., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В. Мощная и эффективная KrCl -эксиллампа барьерного разряда// Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28. – Вып. 1. – С. 74–80.
4. Arnold E., Lomaev M.I., Skakun V.S. et al. Formation of a Volume Discharge in a Xenon Single – Barrier Excilamp with a Low – Curvature Cathode// Laser physics. – 2002. – V. 12. – N 5. – P. 1227–1233.
5. Arnold E., Lomaev M.I., Lisenko A.A. et al. Volume Discharge Formation in a One – Barrier Xenon Excimer Lamp// Laser Physics. – 2004. – V. 14. – N 1. – P. 57–66.

удк 5

О
С
В.В.
Р.М.
А.В.

Повы
ных
тивн
лизу
с тр

С
Глав
явля
тор,
ност
прич
СУГ
Поэт
ност
из ф
чени
ликв
Ка
ливо
2003
а для
2144
ми п
ся уг
ле со
родо
летуч
тых с
Оп
пред
емом
димом
ла та
газе,
Хотя
го вл
стоя
миру
ток»