

УДК 628.349.08

**Исследование деструкции дизельного топлива с использованием
комбинированной плазменно-оптической технологии**

08, август 2012

А.А.Горячевский⁽¹⁾, Е.Ю.Ивахненко⁽²⁾

*Студент⁽¹⁾, аспирант⁽²⁾,
кафедра «Плазменные энергетические установки»*

*Научный руководитель: А.С.Камруков,
к. т. н., доцент кафедры «Плазменные энергетические установки»*

МГТУ им. Н.Э. Баумана
izy_8@mail.ru
ekaterina.ivahnenko@gmail.com

Введение

Плазменно-оптическая деструкция сложных органических соединений в водных растворах предусматривает применение технологии, основанной на использовании высокоинтенсивного импульсного оптического излучения, главным образом, УФ излучения сплошного спектра. Источниками излучения являются импульсные ксеноновые лампы. Преимуществом таких технологий являются: сплошной спектр излучения; высокая плотность потока мощности энергетического воздействия; короткая длительность воздействия на объекты; экологическая безопасность и мгновенность включения лампы.

Для увеличения эффекта деструкции используются комбинированные плазменно-оптические технологии, основанные на применении УФ излучения и окислителей (озон, перекись водорода и др.) и катализаторов, т.е. на фотохимии. Такие технологии основаны на цепном окислении примесей гидроксильным радикалом $\text{HO}^\bullet$, образованном при фотолизе окислителей. Высокая эффективность, обусловлена синергетическим эффектом, заключающимся в многократном взаимном усилении воздействий от УФ излучения и окислителей.

Указанные процессы, наряду с разработанными в последнее десятилетие фотохимическими методами (УФ/ H_2O_2 , фотокатализ на TiO_2 , УФ/ O_3 и др.) [1], относятся к так называемым, «advanced oxidation processes» [2]. Главные преимущества АОРs – высокие скорости окисления загрязнителя, гибкость относительно разнообразия качества воды, небольшие размеры оборудования. К основным недостаткам этих методов можно отнести относительно высокие затраты на обработку, особые требования безопасности, поскольку работа идет с сильными окислителями (пероксид водорода, озон) и высокоэнергетическими источниками (УФ лампы, электронные пучки, радиоактивные источники).

Несмотря на наличие ряда работ по деструкции сложных органических соединений, в настоящее время эти процессы остаются сравнительно малоизученными, в частности деструкция нефтепродуктов: бензина и дизельного топлива. Это объясняется сложностью и многофакторностью протекающих процессов. Тем не менее, актуальность проведения дальнейших исследований по деструкции сложных органических соединений связана, прежде всего, с проблемой очистки сточных вод промышленных предприятий. Одним из основных загрязнителей сточных вод являются нефтепродукты, поэтому, в данной работе представлены экспериментальные (в основном методологические) результаты начального цикла исследований по очистке сточных вод от нефтепродуктов. Типичным загрязнителем нефтесодержащих сточных вод является дизельное топливо (ДТ). На основании исследований деструкции ДТ с использованием комбинированных плазменно-оптических технологий, впоследствии предполагается спроектировать и изготовить пилотный образец технологического модуля по очистке сточных вод от нефтепродуктов.

Экспериментальная установка и методы исследований

Дизельное топливо представляет собой фракцию нефти. Усреднённая условная формула элементарного состава дизельного топлива (марки «Л») $C_{16,2}H_{28,5}$. Молярная усреднённая масса 223,3 г/моль. Максимальная растворимость дизельного топлива в воде в нормальных условиях 13 мг/л. Это значение было экспериментально получено несколькими методами в фундаментальной работе [3].

В данной работе эксперименты по исследованию деструкции ДТ проводились в стационарном режиме. Водный раствор ДТ в чашках Петри диаметром 10 см, подвергался облучению импульсной ксеноновой лампой ИНП 7/120 с расстояния 17 см. Схема облучения приведена на рис. 1.

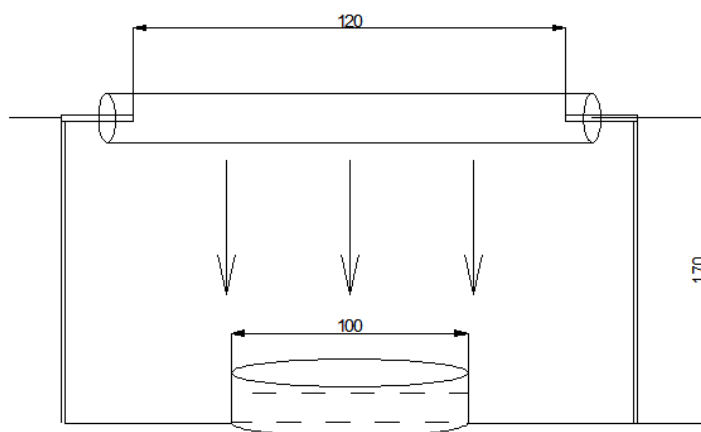


Рис. 1. Схема облучения водного раствора дизельного топлива.

Лампа работала в следующем режиме: энергия в импульсе 180 Дж, длительность импульса 100 мкс, частота следования 2 Гц. Облучённый слой имел глубину 5 мм. Доза УФ излучения на поверхности чашки составляла 3 мДж/см² за 1 импульс. Объём облучаемого раствора 40 мл. В этих режимах работы лампы расчётный КПД УФ излучения в спектральной области от 200 до 300 нм составлял 6 % от электрической энергии $CU^2/2$, запасённой в разрядном контуре лампы.

Для анализа примесей нефтепродуктов в воде используются разные методы: гравиметрический, газохроматографический, флуориметрический и ИК-спектроскопический. У всех этих методов есть свои недостатки: цена, сложность реализации, а также длительность определения. Все эти методы не могут использоваться для обеспечения оперативной реакции системы очистки на изменения качества исходной воды или отказы в работе отдельных агрегатов водоочистных установок. Для этого требуется метод и аппаратная реализация с возможностью работы в режиме реального времени. Поэтому в данной работе проведены предварительные экспериментальные исследования по разработке принципиально нового метода определения концентрации ДТ - метода широкополосной спектрометрии. Физическая сущность этого метода для интегральной оценки качества воды основана на том, что большинство характерных загрязнителей воды обладают заметным поглощением в определенных областях спектра, таким образом, указанные загрязнители могут быть обнаружены при анализе спектра поглощения растворов.

С целью подтверждения возможности использования спектрофотометрического метода для определения текущей концентрации дизельного топлива в водных растворах, в настоящей работе проведены измерения зависимости оптической плотности в УФ области спектра от концентрации дизельного топлива.

Для этого была разработана методика составления раствора с заданной концентрацией дизельного топлива и определены области спектра поглощения для построения калибровочных характеристик. Раствор с заданной концентрацией дизельного топлива составлялся по следующей методике.

В мерный стакан объемом 400 мл наливалась водопроводная вода. Туда же заливалось 1 мл дизельного топлива. Смесь тщательно перемешивали и оставляли отстаиваться в течение 0,2 часа. Затем аккуратно сливали 150 мл верхнего слоя. Оставшиеся 250 мл раствора переливали в полиэтиленовую бутылку, объемом 1,5 л. Смесь снова тщательно перемешивали и оставляли отстаиваться в течение 0,5 ч. После этого в нижней части бутылки проделывали отверстие диаметром от 1 до 2 мм и сливали 200 мл раствора в мерный стакан. В стакане должен остаться раствор с максимальным значением растворимой фазы дизельного топлива в воде в нормальных условиях, а именно 13 мг/л. Это значение принято нами в качестве исходной концентрации дизельного топлива в стакане. Дальнейшее уменьшение концентрации достигалось дозированным разбавлением водопроводной водой.

Спектр поглощения водного раствора дизельного топлива с концентрацией 13 мг/л снимался на спектрофотометре СФ – 26 при толщине слоя в диагностической кювете 1 см. В качестве тест-кюветы применялась аналогичная кювета, заполненная водопроводной водой, пропускание которой устанавливалось на уровне 100 % в каждом измерении. Результаты измерений приведены на рис. 2.

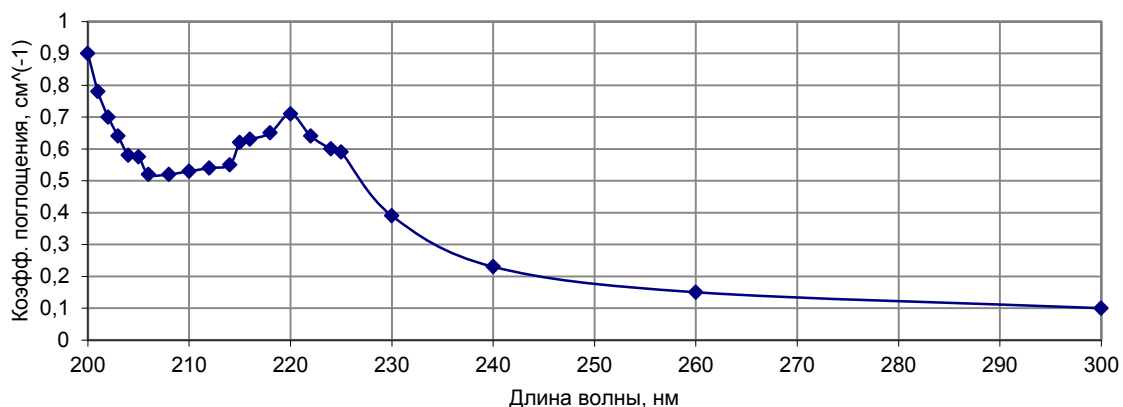


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения дизельного топлива с концентрацией 13 мг/л от длины волны. Область спектра от 200 до 300 нм. Оптическая длина кюветы 1 см.

Следует отметить, что спектрофотометрический метод в УФ области спектра хорошо работает в системах очистки нефтепродуктов, в которых не используются дополнительные окислители, поглощающие УФ излучение. На рис. 3. представлен спектр поглощения пероксида, который применяется для усиления синергетических эффектов при плазменно-оптической деструкции сложных органических соединений в водных растворах.

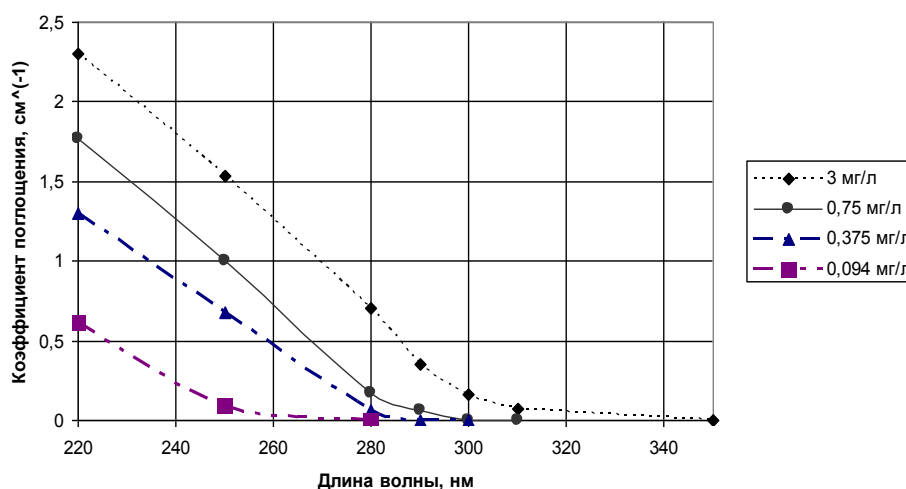


Рис. 3. Спектр поглощения пероксида в УФ области для концентраций 0,094; 0,375; 0,75; 3 г/л

Из этого рисунка видно, что пероксид при концентрации до 0,75 г/л практически не поглощает излучение с длиной волны более 300 нм. Поэтому в экспериментальных исследованиях деструкции дизельного топлива в стационарных режимах, для определения остаточной концентрации дизельного топлива после УФ облучения, проводилось измерение оптической плотности обработанного раствора на длине волны 300 нм. Калибровочная характеристика для этой длины волны приведена на рис. 4.

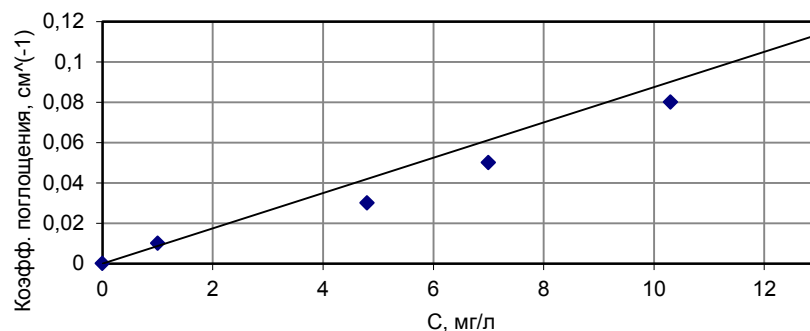


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения раствора от концентрации дизельного топлива. Оптическая длина кюветы 3 см. Длина волны 300 нм.

Облучение проводилось в широком диапазоне изменений дозы УФ облучения: от 180 до 1800 мДж/см². Начальная концентрация дизельного топлива в растворе составляла 13 мг/л. Концентрация пероксида – 0,75 г/л.

Экспериментально полученная зависимость остаточной концентрации дизельного топлива от дозы УФ облучения приведена на рис. 5.

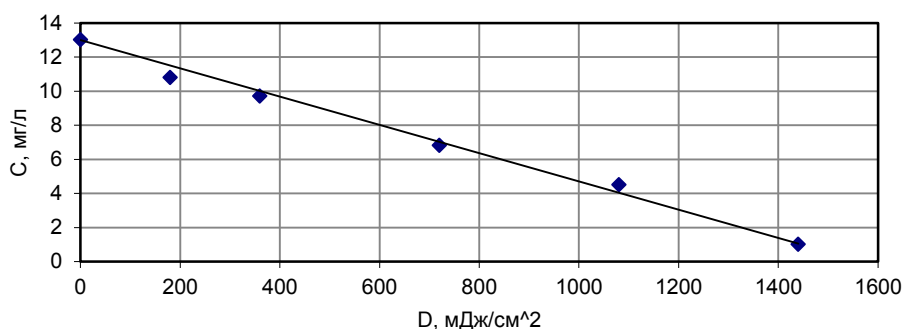


Рис. 5. Зависимость остаточной концентрации дизельного топлива от поверхностной дозы УФ облучения.

По этим данным можно оценить величину энергии, необходимую для фотохимической деструкции дизельного топлива при начальных концентрациях $C_0 \approx 13$ мг/л. Из рис. 5 видно, что для уменьшения начальной концентрации дизельного топлива в 10 раз необходимая величина экспозиционной дозы составляет $D \approx 1,4$ Дж/см². На основе данных спектрофотометрических измерений можно оценить долю падающей энергии, которая поглощается в слое раствора толщиной 5 мм. Согласно оценкам, эта доля составляет ~ 50 %. Таким образом, объемная доза УФ излучения, необходимая для уменьшения концентрации ДТ в 10 раз, составляет

$$\varepsilon_{10} \approx D \cdot k / \delta \approx 1,44 \cdot 0,5 / 0,5 \approx 1,44 \text{ Дж/см}^3$$

где k – доля поглощенной энергии; δ – толщина слоя раствора. Квантовый выход процесса фотохимической деструкции можно оценить по формуле

$$q = 10^{-6} \frac{E \cdot C_0 \cdot \alpha}{\varepsilon_{10} \cdot M}$$

где $E \approx 10^{-18}$ Дж – средняя энергия кванта фотолизирующего излучения; $\alpha = (1 - C_K / C_0)$ – степень очистки; $M = 3,7 \cdot 10^{-22}$ г – масса молекулы ДТ. Согласно проведенным оценкам, $q \approx 0,02$, что соответствует 50 фотонов на одну разрушенную молекулу ДТ. КПД лампы в коротковолновой УФ области спектра ($\Delta\lambda = 200 - 300$ нм) составляет 6 %.

Полученное значение квантового выхода при известном спектральном КПД лампы позволяет оценить удельные энергозатраты на очистку воды от растворенных фракций нефтепродуктов, которые составили 5...6 кВт.час/м³. Это значение является верхней оценкой, так как не была проведена детальная оптимизация по выбору концентрации пероксида и толщины облучаемого слоя.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования по деструкции дизельного топлива в водных растворах с использованием комбинированной плазменно-оптической технологии показали возможность существенного снижения начальной концентрации растворенных нефтепродуктов при удельных затратах электрической энергии на уровне 5...6 кВт.час/м³. По нашему мнению, проведение дальнейших исследований и оптимизаций процессов плазменно-оптической деструкции нефтепродуктов позволит заметно повысить энергоэффективность предлагаемой технологии и создавать на ее основе новые технические средства глубокой очистки сточных вод.

Список литературы

1. O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Brawn. Photochemical processes for water treatment// Chemical Reviews. – 1993. – Vol. 93. - № 2. - P. 671-698.
2. TECHCOMMENTARY: Advanced Oxidation Processes for Treatment of Industrial Wastewater. An EPRI Community Environmental Center Publ. No. 1, 1996.
3. A. V. Chuikin, S. V. Grigor'ev and A. A. Velikov. Determination of Oil Pollutants in Aqueous Samples with the Use of Steam Carrier Gas Chromatography. ISSN 0965-5441, Petroleum Chemistry, 2006, Vol. 46, No. 1, pp. 60–64.