

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО СИЛЬНОТОЧНОГО
ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ**

Методические указания к лабораторным работам

Томск - 2019

Цель работы:

Экспериментальное исследование образования окислительных продуктов радиолиза водных растворов под воздействием импульсного сильноточного электронного пучка.

1. Введение

Задача обеспечения населения питьевой водой, безопасной в санитарно-гигиеническом и токсикологическом отношении, становится все актуальнее. Барьерная роль водопроводных очистных сооружений невелика. Растворенные химические вещества проходят их практически без изменения. Хлорирование воды приводит к образованию токсичных хлорорганических продуктов. Многие из образующихся соединений проявляют мутагенную и канцерогенную активность.

Один из альтернативных методов очистки, позволяющих существенно улучшить качество питьевой воды, - озонирование. Озон используют как дезинфектант и как окислитель, обеспечивающий некоторую очистку от химических загрязнений. Токсикологические характеристики питьевой воды при озонировании определяются устойчивыми к окислению соединениями, присутствующими в исходной воде.

Еще одним известным методом обеззараживания питьевых и сточных вод является электронно-лучевой метод обеззараживания. Известно, что обеззараживание, например, питьевой воды до уровня соответствующего ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая», происходит при дозах порядка 1 кГр. Также известно, что доза, необходимая для уничтожения бактерий палочки брюшного тифа, составляет 0.1-0.15 кГр, кишечной палочки – 0.4-0.5 кГр, вирусов полиомиелита – 2-2.5 кГр. Высокую эффективность использования ускоренных электронов для очистки речной воды продемонстрировали Пикаев А.К., Блуденко А.В. и др., применившие ускоритель электронов для обработки проб высокоцветной воды реки Сегежа дозой 2 кГр с аэрированием воздухом или озono-воздушной смесью.

Крупномасштабное (порядка 1000 м³/ч) использование радиационной очистки природной воды, предназначенной для питьевых целей, запланировано в Австрии. Детали её будущей эксплуатации отрабатываются на прототипе с расходом воды 3 м³/ч.

Об успешных результатах электронно-лучевой водоподготовки питьевой воды, проведённой с помощью ускорителя электронов ЭЛВ-8 сообщает Строкин Н.А. из Иркутского государственного технического университета. Данный ускоритель был вписан в промышленную систему забора и транспортирования воды реки Ангара. Производительность комплекса по обеззараженной и очищенной воде составляла не менее 50 м³/ч при энергетических затратах 5 кВт*ч/м³.

Также в городе Даегу (Daegu, Южная Корея) запущен и успешно работает комплекс по очистке сточных вод текстильного завода основанный на электронном ускорителе с потребляемой мощностью до 400 кВт и производительностью от 1000 до 10 000 м³/день.

Новизна работы по данному направлению заключается в применении оригинального импульсного сильноточного ускорителя электронов, генерирующего электронный пучок наносекундной длительности, что позволяет достигать высоких скоростей ввода энергии в обрабатываемый водный раствор. Преимуществом ускорителя является компактность, мобильность, безопасность при размещении непосредственно в производственном помещении, полная автоматизация управления установкой и диагностика неисправностей.

Радиационная технология на основе обработки наносекундным импульсным электронным пучком имеет следующие преимущества перед традиционными методами обеззараживания водных растворов:

- Высокая эффективность по всем видам микроорганизмов и вирусов;
- Низкие энергозатраты;
- Безвредность;
- Отсутствие расходных компонентов;
- Управляемость процесса (можно выключить, в отличие от радиоизотопов);
- сочетание химической и биологической очистки;
- Кинетическая энергия электронов (до 500 кэВ) позволяет размещать технологический комплекс непосредственно в производственном цехе без необходимости строительства дополнительных специализированных помещений с усиленной радиационной защитой.

Доказательством эффективности радиационной технологии над традиционными технологиями бактериального обеззараживания является следующий пример. В настоящее время для обеззараживания природных вод широкое распространение получила химическая технология, которая предполагает либо хлорирование, либо озонирование. Однако хлорирование приводит к образованию в обеззараженной воде токсичных хлорорганических соединений, а озонирование – к образованию как биоразлагаемой органики, так и сложных органических соединений. Так же необходимо отметить, что в последние десятилетия в различных регионах планеты отмечены многочисленные вспышки заболеваний населения, связанные с содержанием в питьевой воде возбудителей паразитарных болезней и в первую очередь, лямблиоза и криптоспориديоза. Цисты лямблий и ооцистыкриптоспоридий обладают более выраженной, по сравнению с бактериями и вирусами, резистентностью к действию химических реагентов, а именно, хлора и озона, используемых на водопроводных станциях. В связи с этим, передача указанных возбудителей в большинстве случаев осуществляется через питьевую воду, удовлетворяющую нормативным требованиям по колиформным бактериям. Одним из ведущих факторов, загрязнения водоисточников возбудителями кишечных протозов является сброс в них неочищенных и недостаточно очищенных бытовых сточных вод. Ещё одним общим недостатком химической дезинфекции, а также обеззараживания ультрафиолетовым излучением, можно считать невозможность воздействия на микроорганизмы, находящиеся внутри взвешенных частиц.

Уничтожение микроорганизмов с помощью радиационной технологии является самым эффективным из всех существующих технологий, данный факт обусловлен универсальностью поражающего действия на любые биологические объекты. При этом эффект обеззараживания достигается без каких-либо химических реагентов, и гибель микроорганизмов происходит за время воздействия электронного пучка, то есть, нет необходимости делать задержку перед сбросом сточных вод.

Преимущество радиационного метода очистки воды заключается, прежде всего, в комплексном действии излучения. Одновременно с разложением основного загрязнения происходит радиолитическое разложение всех сопутствующих соединений, ускоряются коагуляция и седиментация, устраняются цветность и запах, снижаются величины химического потребления кислорода (ХПК) и биологического потребления кислорода (БПК), происходит дезинфекция воды. Конечными продуктами разложения загрязнений являются CO_2 , H_2O , N_2 и другие простые экологически безвредные соединения. После обработки воды электронным излучением в воде отсутствует наведенная радиоактивность, поскольку используемая энергия

излучения (0,2 - 3 МэВ) значительно ниже энергии, необходимой для протекания ядерных реакций. При этом если загрязнение не является радиационно-стойким и его исходная концентрация не превышает 100 мг/л, а требующаяся степень очистки < 90%, то дозы излучения, необходимые для очистки, невелики и радиационный метод является экономически выгодным по сравнению с другими существующими и используемыми в производстве методами.

Ионизирующее излучение образует в любой системе высокореакционноспособные продукты (электроны, свободные радикалы, ионы, возбужденные частицы и т.п.), которые, взаимодействуя с присутствующими загрязняющими веществами, инициируют их превращения, что в конечном итоге приводит к очистке системы.

Процесс радиолитического разложения воды выражают следующим образом:



Частицы e_{aq}^- , H и $\dot{O}H$ называют свободно-радикальными продуктами радиолитического разложения воды, а H_2 и H_2O_2 – молекулярными продуктами.

Радикалы $\dot{O}H$ инициируют окислительное разложение загрязняющих веществ, а e_{aq}^- и H – восстановительное разложение. Кроме того, ионизирующее излучение оказывает и бактерицидное действие. Поэтому радиационная обработка обеспечивает не только разложение загрязняющих веществ, но и обеззараживание облучаемой системы.

Ион-радикал O^- при радиолитическом разложении воды непосредственно не образуется. Он является продуктом электрической диссоциации радикала $\dot{O}H$ и быстро присоединяется к частицам, имеющим неспаренные электроны. К числу таких частиц относится молекула кислорода: $O^- + O_2 \rightarrow O_3^-$. В результате реакции образуется озонид-ион.

Кроме того, радиолитическое разложение может радикально смещать равновесие химических реакций, инициировать и катализировать протекание реакций, в иных условиях невозможных.

В данной лабораторной работе предлагается использовать химическое соединение – *Перманганат калия* в качестве индикатора образования окисляющих частиц в облученном водном растворе. Реакция восстановления Перманганата калия пойдет следующим образом:



2. Описание лабораторного стенда на базе сильноточного импульсного электронного ускорителя АСТРА-М.

Лабораторный стенд состоит из сильноточного импульсного электронного ускорителя АСТРА-М, камеры обработки, диагностического оборудования контроля параметров работы ускорителя, спектрофотометра ПЭ-6100УФ. Спектрофотометр модели ПЭ-6100УФ представляет собой двухлучевой прибор общего назначения, разработанный для решения задач традиционных лабораторий. ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-6100УФ идеально подходит для использования в различных областях, например, в клинической химии, биохимии, нефтехимии, защите окружающей среды, пищевых лабораториях, лабораториях воды и сточных вод и в других сферах контроля качества. Спектрофотометр модели ПЭ-6100УФ оснащен матричным жидкокристаллическим дисплеем с разрешением 320x240 точек для отображения результатов

фотометрического анализа, удобен в работе, и функционируют в диапазоне от 190нм до 1100нм. Данный прибор идеальное средство для выполнения измерений в видимой и ультрафиолетовой области длин волн электромагнитного спектра.

2.1 Подготовка Спектрофотометра ПЭ-6100УФ к работе.

1. Включить прибор и дать прогреться до звукового сигнала(15 минут)
2. После того как прибор прогреется и прозвучит звуковой сигнал появится возможность произвести калибровку системы: "System Calibration". Калибровка включает в себя: сброс темнового тока, юстировку монохроматора по контрольным точкам, проверку энергии источников света. Для того чтобы провести калибровку, при помощи кнопок вверх/вниз выберите "YES" и нажмите кнопку «ВВОД». Для того чтобы отказаться от калибровки выберите значение «NO» и нажмите на «ВВОД».
3. В основном меню есть простой режим определения Оптической плотности, Коэффициента поглощения и Концентрации по коэффициенту, Концентрации по образцу. – «Basic Mode».

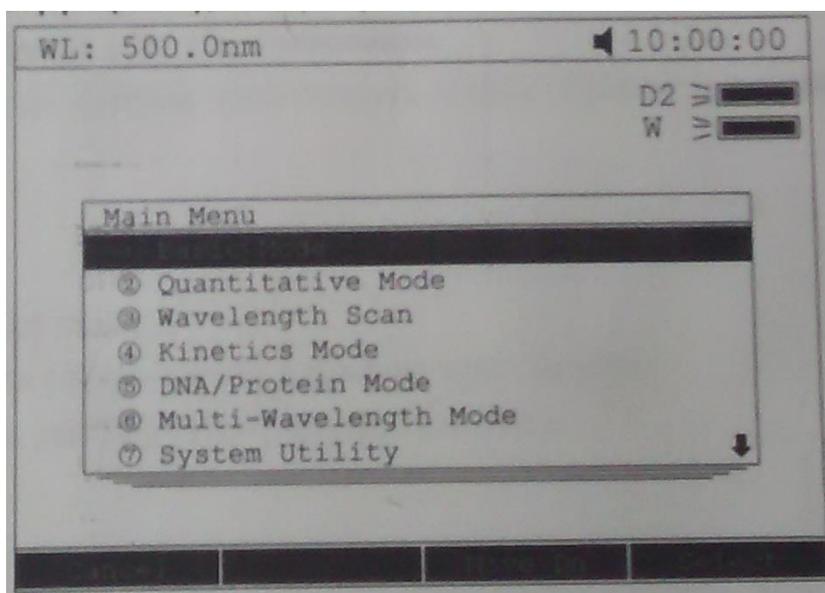


Рисунок 1 Диалоговое окно

Для перехода в этот режим работы нажмите на клавиатуре кнопку «1» или при помощи стрелок вверх/вниз выберите этот режим и нажмите «Ввод».

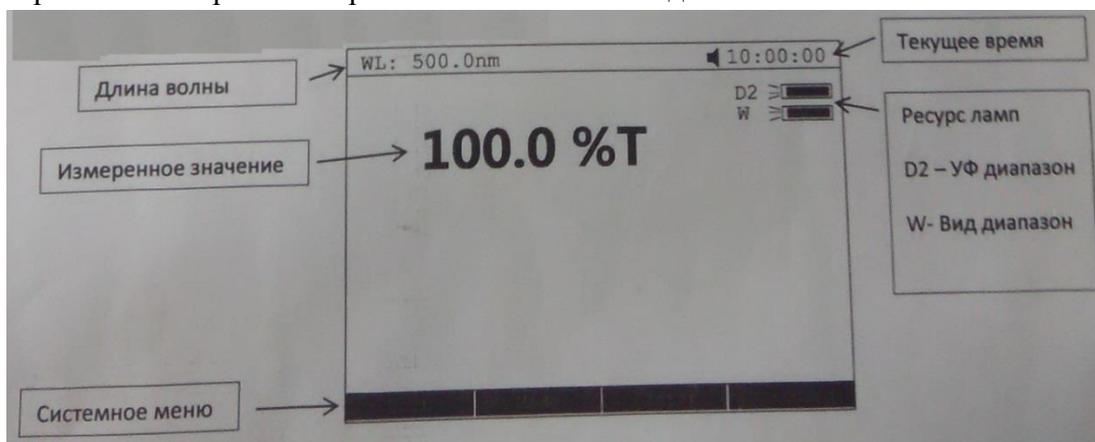


Рисунок 2 Диалоговое окно "Basic Mode"

Unit - единица измерения. Необходимо выбрать, если будет определяться концентрация по коэффициенту или стандартному образцу.

Mode — режим отражения результатов, Оптическая плотность (Abs), Коэффициент пропускания (%T), Концентрация (Conc).

Factor — Ввод коэффициента

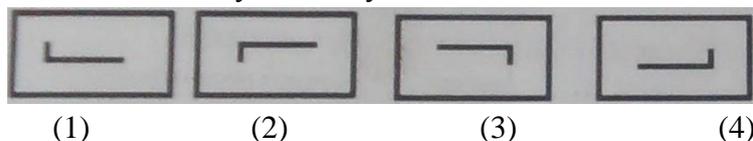
Standart — Ввод концентрации стандартного образца

4. Длину волны можно установить при помощи клавиши «УСТАНОВИТЬ λ ». После её нажатия в нижней части экрана вместо системного меню появится строчка, в которой при помощи клавиатуры можно ввести требуемую длину волны. (Требуемая длина волны 555нм) Перед тем как вводить длину волны убедитесь, что на пути светового луча в кюветном отделении ничего нет. После установки длины волны вставьте в кюветное отделение холостую пробу и нажмите на кнопку « $\frac{100\%T}{0Abs}$ ». После обнуления по холостой пробе можно производить измерения.

5. В зависимости от задач можно выбрать один из режимов отражения результатов измерения:

- Оптическая плотность (Abs)
- Коэффициент пропускания (%T)
- Концентрация (Conc/Factor)

Для выбора режима нажмите системную кнопку 2



Затем при помощи кнопок вверх/вниз выберите нужный режим и нажмите кнопку «Ввод».

В режиме «Концентрация (Conc/Factor)» результаты будут отражаться с учетом настроек: Единица измерений, Коэффициент, Стандартный образец.

6. Работа в режиме Оптической плотности.

Установите нужную длину волны (см. выше). Затем обнулите показания прибора по холостой пробе (см. выше) В прибор можно устанавливая образцы для определения оптической плотности (Abs). На дисплее будет отражаться полученное значение.

3. Задание к работе

3.1 Получение экспериментальных осциллограмм тока и напряжения

На данном этапе работы необходимо, применяя навыки по работе со скоростным цифровым осциллографом, получить экспериментальные осциллограммы тока и напряжения с основных узлов стенда. Следует выполнить:

1. Закрыть двери в высоковольтном зале и в пультовой комнате.
2. Зарядить емкости в генераторе импульсного напряжения ускорителя.
3. Запустить ускоритель электронов, сделать требуемое количество импульсов.
4. Получить экспериментальные осциллограммы тока электронного пучка и напряжения с диагностического оборудования ускорителя.
5. Записать осциллограммы на USB.

6. По осциллограммам тока и напряжения рассчитать полную энергию электронного пучка, формируемого ускорителем. Коэффициент деления емкостного делителя составляет $k_{e.d.}=1200$, калибровочный коэффициент показания пояса Роговского составляет $k_{R.c.}=350 A/B$

3.2. Исследование образования окислительных продуктов в водном растворе.

Цель настоящего раздела состоит в том, чтобы получить экспериментальные зависимости выхода окислительных частиц в модельном растворе от количества импульсов электронного излучения.

Порядок действий:

1. Измерить ускоряющее напряжение, полный ток диода и ток выведенного пучка электронов. Измерить полную энергию выведенного электронного пучка. Рассчитать среднюю кинетическую энергию электронов в выведенном пучке.
1. В колбе растворить 0,05 г Перманганата калия и 0,05г Лимонной кислоты в 119г дистиллированной воды.
2. Залить в чашку Петри 10 мл 0.08% раствора $KMnO_4$, подкисленного лимонной кислотой(2%);
3. Установить Чашку Петри в зону действия электронного пучка в положение максимально близкое к выводному окну;
4. Облучить раствор $KMnO_4$ количеством импульсов: 20, 40, 60, 80, 100;
5. Измерить оптическую плотность растворов $KMnO_4$, исходного и облученного на ускорителе.
6. Измерить оптическую плотность дистиллированной воды.
7. 10мл необлученного раствора Перманганата калия заливается в колбу и разбавляется 1 мл Перекиси водорода (3%), после чего измеряется оптическая плотность полученного раствора.
8. Повторить пункт 7 до тех пор пока оптическая плотность не сравняется с оптической плотностью дистиллята.
9. Полученные данные по измерению концентрации окислительных частиц, образовавшихся при радиолизе водного раствора, в зависимости от количества импульсов занести в таблицу 1 отчета.

4. Оформить отчет по работе.

Отчет должен быть представлен в напечатанном виде. В нем должны содержаться следующие основные разделы:

- Список выполнивших работу
- Осциллограммы тока и напряжения диода электронного ускорителя АСТРА-М.
- Зависимость образования окислительных частиц в водном растворе при радиолизе (рассчитать эквивалент Перекиси водорода за один импульс).
- Оформить отчет. Оформленный отчет высылать на электронную почту преподавателя: Полосков А.В. – poloskow@tpu.ru

Таблица 1.Определение концентрации окислительных продуктов, образовавшихся при радиолизе водного раствора

Количество импульсов					
Оптическая плотность раствора перманганата калия					
Количество перекиси водорода, мл					
Оптическая плотность раствора перманганата калия					

5. Контрольные вопросы

1. Что такое радиационно-химический выход продуктов радиолиза?
2. В чем заключается особенность применения ионизирующего излучения при обработке водных растворов?
3. Какие химически активные частицы образуются при воздействии излучения на воду?
4. Что определяет поглощенная доза электронного излучения?
5. В чем заключается особенность импульсного воздействия электронного излучения субмикросекундной длительности на вещества?
6. При обработке воды радиационным методом, необходимая доза излучения варьируется в пределах 1-30 кГр, в зависимости от требуемой степени очистки и состава загрязнителей. Рассчитать нагрев воды при поглощении дозы 10 кГр – дозы, необходимой для обеззараживания воды (*теплоемкость воды 4,2 кДж*). Сопоставить энергозатраты при нагреве воды до температуры 100 °С, обеспечивающей обеззараживания водного раствора (*исходные данные для расчета: потребляемая мощность ускорителя 10 кВт, эффективность передачи энергии в электронный пучок 10 %, производительность установки – 1 м³ в час*).
1 Гр=1Дж/кг

6. Список рекомендуемой литературы

1. Пикаев А.А. // Химия высоких энергий — 2000.— Т.34.— №1.— С.3-8
2. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей.-М.: Наука - 1986. – 440 с.
3. Zaykin, Y.A.// Radiation Physics and Chemistry. – 2008. – № 77 – P:1069-1073
4. Рудаков Л.И. Генерация и фокусировка сильнооточных релятивистских электронных пучков.- М.: Энергоатомиздат. — 1990.— 280 с.
5. Ремнев Г.Е. и др. // Известия вузов. Физика. – 2011. – № 11/3. – С. 74 – 80
6. Н.А.Строкин// Химия высоких энергий. —2007.— Т.41. —№1.— С. 3-6