

УДК 504.3.054, 504.054, 661.845

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ ГИДРОКСИДА БЕРИЛЛИЯ И ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ИХ ВЫБРОСАХ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

© 2017 г. Ю.И. Обвинцев¹, Д.П. Губанова^{1,2}, В.М. Минашкин¹

¹ Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова,
Государственный научный центр РФ, Государственная корпорация
по атомной энергии «Росатом», г. Москва, Россия

² Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, г. Москва, Россия

Рассмотрены процессы, приводящие к образованию токсичных бериллийсодержащих аэрозольных частиц на стадиях производства гидроксида бериллия по новой инновационной технологии переработки руд Ермаковского месторождения. С целью создания конструктивного облика экспериментальных образцов блоков контроля выбросов и сбросов загрязняющих веществ при производстве гидроксида бериллия исследованы процессы аэрозолеобразования на различных технологических стадиях бериллиевого производства. Предложена диффузионная модель испарения капли при выщелачивании и гидролизе бериллиевых концентратов, позволяющая в зависимости от условий окружающей среды определять скорость испарения, температуру, размер и время жизни капли. Представлены результаты модельных расчетов (в рамках диффузионной модели) дисперсного состава бериллийсодержащих аэрозольных частиц. Выявлены наиболее опасные стадии выбросов и сбросов бериллийсодержащих аэрозолей при производстве гидроксида бериллия по новой технологии, выполнена оценка экологических рисков, возникающих при выбросах аэрозольных частиц в атмосферу.

Ключевые слова: бериллийсодержащие аэрозольные частицы, дисперсный состав, механизм аэрозолеобразования, гидроксид бериллия, испарение капли, диффузионная модель, экологические риски.

PACS 92.60.Mt

Введение

Как известно, бериллий и его соединения в последние годы находят широкое распространение во многих областях промышленности, в том числе стратегических: атомной, металлургической, добывающей, авиакосмической и электронной. Это объясняется

уникальной комбинацией физико-химических и механических свойств бериллия [Уайт, Берк, 1960; Венецкий, 1979; Beryllium..., 2009; Walsh, 2009; Матясова, Коцарь, 2014].

Однако современное бериллиевое производство (см., например, [Самойлов, 2010; <http://www.ulba.kz/ru/industry2.htm>]) – это завод полного цикла – от вскрытия рудного сырья до получения готовых продуктов из бериллия (технический гидроксид бериллия, фторбериллат аммония, металлический бериллий, лигатуры и сплавы на основе бериллия, металлические порошки бериллия и изделия из них, продукция из оксида бериллия). Такое производство представляет опасность для биосферы, поскольку сопряжено с вредными выбросами загрязняющих веществ и отходами, способными нанести невосполнимый урон здоровью человека и окружающей среде. Поэтому в последние годы остро стоит вопрос, связанный с организацией в России экологически безопасного производства переработки бериллиевых руд и получения бериллия и бериллийсодержащих соединений, включающего организацию комплексных мер по охране здоровья людей и окружающей среды.

С этой целью в настоящее время отечественными специалистами активно ведется разработка инновационных технологий получения из минерального и техногенного сырья бериллийсодержащих соединений и изделий из них [Способ..., 2005; Способ..., 2008; Самойлов, 2010; Матясова и др., 2013; Матясова, Коцарь, 2014; Matyasova et al., 2016]. Они предусматривают создание современных эффективных методов и средств экологического контроля выбросов и сбросов на бериллиевых производствах.

Одна из создаваемых технологий предназначена для получения технического гидроксида бериллия при переработке руд Ермаковского месторождения [Кольцов, 2015], которые по своему вещественному составу являются комплексными флюорит-бериллиевыми рудами с исключительно высоким содержанием бериллия. Главные рудные минералы этих руд: фенакит ($\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$), бертрандит ($[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$) и флюорит (CaF_2) [Кислов и др., 2010].

К основным преимуществам данной технологии относятся:

- вовлечение в переработку сырья любой минерализации, независимо от содержания фтора;
- использование дешевых реагентов;
- возможность применения доступных материалов (сталь 3) для изготовления промышленного оборудования, что значительно снижает производственные затраты;
- исключение операции плавления концентрата;
- ликвидация операции выпарки щелочных растворов;
- создание замкнутого технологического цикла по воде;
- утилизация жидких и твердых бериллийсодержащих отходов;
- получение готовой продукции высокого качества.

Однако бериллиевое производство с применением предлагаемой технологии не является безвредным. На различных его стадиях образуются бериллийсодержащие соединения, обладающие канцерогенными и токсическими свойствами и представляющие опасность для биосферы [Филов, 2004], а особенно для здоровья человека. Для обеспечения безопасных условий труда персонала при работе с бериллием и его соединениями, а также с целью предотвращения возможного попадания в окружающую среду (атмосферу, почву, водоемы) опасных соединений бериллия в производственных и лабораторных условиях необходим жесткий контроль выбросов и сбросов загрязняющих веществ. Причем мониторинг выбросов высокотоксичных бериллийсодержащих аэро-

зольных частиц (ПДК рабочей зоны составляет 1 мкг/м^3) целесообразно осуществлять на тех стадиях производства гидроксида бериллия, где возможно возникновение аварийных ситуаций.

Для разработки методов и средств контроля выбросов и сбросов загрязняющих бериллийсодержащих аэрозолей при производстве гидроксида бериллия на основе создаваемой технологии необходимо исследовать процессы, приводящие к образованию бериллийсодержащих аэрозольных частиц. С этой целью в настоящей работе рассмотрены процессы формирования аэрозольных частиц на различных стадиях производства гидроксида бериллия по новой технологии, а также выполнено моделирование процессов аэрозолеобразования при испарении капли и определен дисперсный состав образующихся частиц. Кроме того, в ходе исследования выявлены наиболее опасные стадии бериллиевого производства, на которых необходим мониторинг выбросов токсичных бериллийсодержащих аэрозолей, и проведена оценка экологического риска таких выбросов. Полученные результаты будут учтены при создании конструктивного облика экспериментальных образцов блоков контроля выбросов и сбросов при производстве гидроксида бериллия.

Использованные данные и методы исследования

Технологическая схема получения гидроксида бериллия

На рис. 1 показана принципиальная технологическая схема разрабатываемой инновационной технологии получения гидроксида бериллия при переработке руд Ермаковского месторождения, которую кратко можно описать следующим образом.

На начальной стадии технологического процесса проводят механоактивацию бериллового концентрата, после которой концентрат сплавляют в автоклаве вместе с гидроксидом натрия (NaOH) и оксидом кальция (CaO). Образующуюся щелочную пульпу нагревают до $250\text{--}260^\circ\text{C}$ и выдерживают при перемешивании в течение 4–5 ч. Пульпа после автоклавного вскрытия фильтруется, после чего концентрат подвергают переработке, а кек поступает на двухступенчатую промывку и последующую утилизацию [Способ..., 2005]. На участке переработки концентрат разбавляют водой (выщелачивают) и разделяют; образующийся гидроксид натрия (NaOH , 450 г/л) вновь направляют в автоклав и используют для сплавления бериллового концентрата, а разбавленный раствор бериллата натрия (Na_2BeO_2) в аппарате гидролиза нагревают до кипения, при этом черновой гидроксид бериллия выделяется в осадок и подвергается промывке.

В данной технологической схеме стадии выщелачивания и гидролиза сопровождаются высокотемпературными (экзотермическими) процессами, в ходе которых возможен выброс и испарение капель $\text{Be}(\text{OH})_2$. Поэтому данные стадии представляют потенциальную опасность с точки зрения возникновения аварийных выбросов токсичных аэрозольных частиц.

Действительно, в случае аварии автоклава высокая температура пульпы приведет к ее вскипанию и разбрызгиванию, при котором образуются крупные капли, формирующие после испарения воды крупнодисперсные аэрозольные частицы. А при кипении в результате разрыва пленки пузырей образуются мелкие частицы, из которых формируются мелкодисперсные аэрозольные частицы. Процесс образования аэрозольных частиц будет продолжаться до тех пор, пока температура пульпы не опустится ниже температуры кипения.

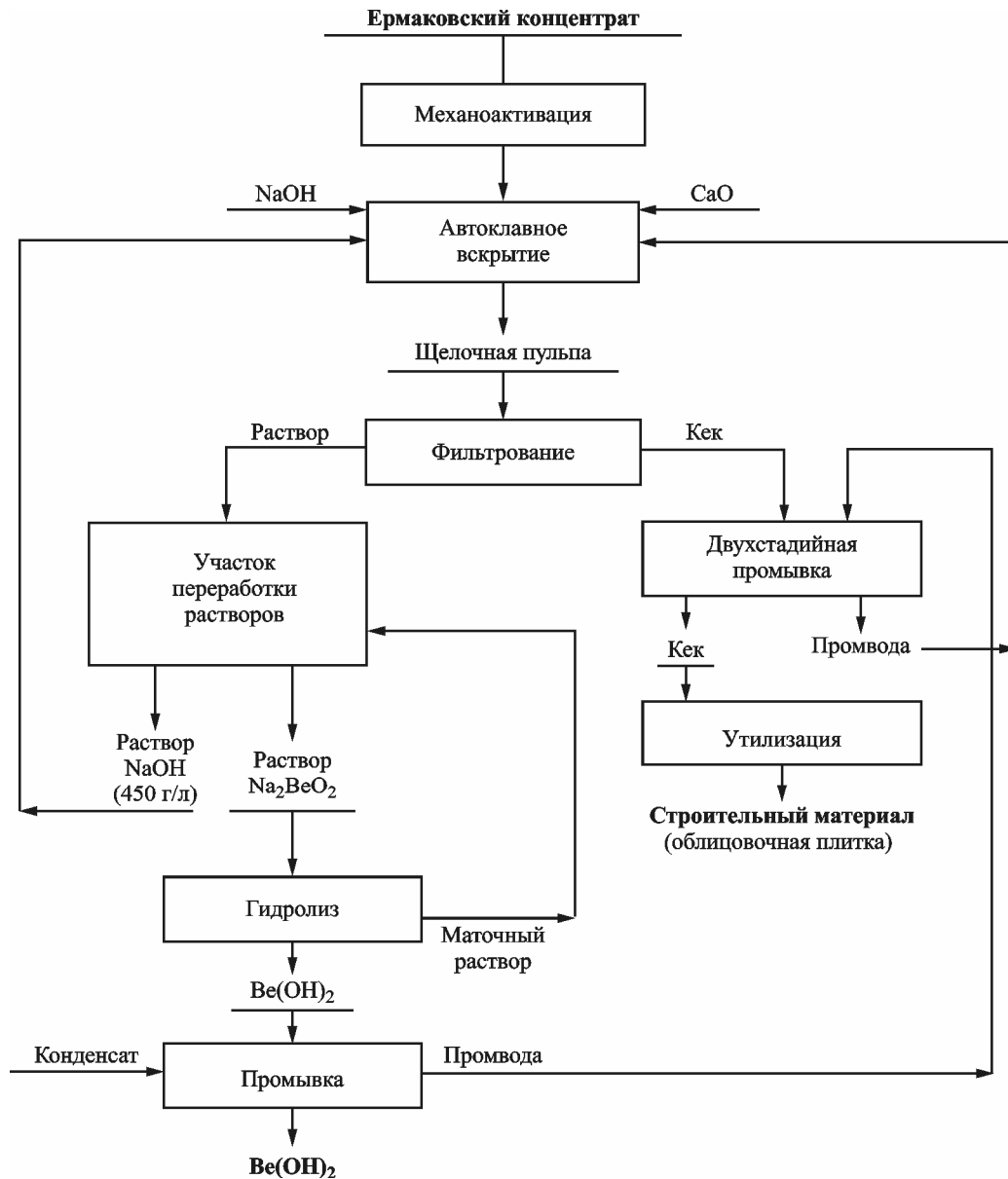


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения гидроксида бериллия по новой технологии

В аппарате гидролиза, в котором кипятят разбавленный раствор бериллата натрия, также происходит образование аэрозольных частиц по механизму разрыва пузырей.

Кроме того, образование водяных частиц, содержащих гидроксид бериллия, может происходить и на стадии промывки с помощью центробежных форсунок кека, поскольку после фильтрации гидроксида бериллия его незначительная часть, прошедшая через ткань (фильтр не является абсолютным), будет присутствовать в воде. При распылении жидкости форсунками образуются частицы большого диапазона размеров; при этом крупные и средние частицы, оседая, промывают осадок, а часть мелких частиц испаряется и содержащийся в них гидроксид бериллия поступает в атмосферу.

На указанных стадиях технологического процесса производства гидроксида бериллия с целью предотвращения возможных последствий аварийных ситуаций целесооб-

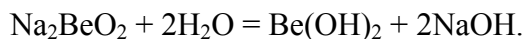
разно обеспечить мониторинг выбросов и сбросов загрязняющих веществ с помощью специальных методов и средств контроля. Причем при их разработке следует учитывать особенности физико-химических свойств гидроксида бериллия, в том числе особенности процессов образования и испарения капель растворов и суспензий, содержащих гидроксид бериллия.

Моделирование процессов аэрозолеобразования

В соответствии с рассматриваемой технологической схемой к образованию бериллийсодержащих аэрозолей приводят два процесса: кипение и распыление жидкости, описание механизма которых приводится ниже.

Образование бериллийсодержащих аэрозольных частиц при кипении

На стадии гидролиза раствор бериллата натрия подвергается разбавлению водой и кипячению, при этом реакция гидролиза протекает по уравнению



При разбавлении сначала происходит образование гидроксида бериллия в виде геля. Гель – это система, которая состоит по крайней мере из двух компонентов, один из которых образует непрерывную трехмерную макромолекулярную сетку, выступающую в роли каркаса, пустоты в которой заполнены низкомолекулярным растворителем (в нашем случае это вода). Поскольку гидроксид бериллия малорастворим в воде, процесс образования идет с выделением новой дисперсной фазы, образующей трехмерную макромолекулярную сетку (рис. 2). На рис. 2 видно, что атом бериллия проявляет координационное число 4 по отношению к кислороду, что весьма характерно вследствие малого размера.

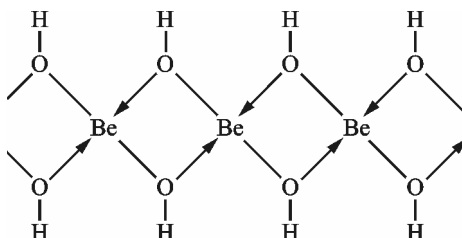


Рис. 2. Структура полиядерного комплексного соединения гидроксида бериллия
Стрелками обозначены донорно-акцепторные связи

Гели термодинамически неустойчивы; наиболее полно они проявляют свои свойства при понижении температуры, а с повышением температуры полимерная цепочка комплексного соединения разрушается, что приводит к появлению в растворе фрагментов цепи различной длины. Чем выше температура раствора, тем на более короткие фрагменты разрушается полимерная цепочка, при этом их растворимость в воде очень мала и они осаждаются в виде осадка. Желательно образование кристаллической $\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$ формы, поскольку такой осадок хорошо фильтруется и содержит меньше примесей.

В результате кипения в воде образуется взвесь из цепочек гидроксида бериллия различной длины и растущих кристаллов. Пузырьки пара, поднимаясь на поверхность, перемешивают эту взвесь и частично захватывают ее с собой. Таким образом, в пленке, образующейся при всплывании пузыря на поверхность, находится гидроксид бериллия.

Всплывший на поверхность пузырек представляет собой систему «жидкость – пар – пленка – газ». Свойства такой системы определяются свойствами пара, жидкости, газа и границы раздела фаз между ними. Время жизни пузырька зависит от скорости и соотношения двух процессов: 1) испарения жидкости с наружной поверхности пленки, в результате чего происходит уменьшение ее толщины и понижение ее температуры; 2) конденсации пара на внутренней стороне пленки, что приводит к утолщению пленки и повышению ее температуры. Критерии разрыва или схлопывания пузыря, а также время его существования можно определить, составив систему уравнений тепло- и массопереноса с наружной и внутренней сторон пленки. Это, однако, не является целью наших исследований.

Рассмотрим механизм образования капель при разрыве пленки пузыря. Этот процесс состоит из нескольких этапов.

На первом этапе происходит всплытие пузыря и образование жидкой пленки (рис. 3, *а*). Под действием сил поверхностного натяжения внутри пузыря возникает избыточное давление Δp . Так как пленка пузыря имеет две поверхности, то избыточное давление внутри него в 2 раза больше:

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{R}.$$

Условие равновесия для пузырей записывается как $\sigma 4\pi R = \Delta p \pi R^2$.

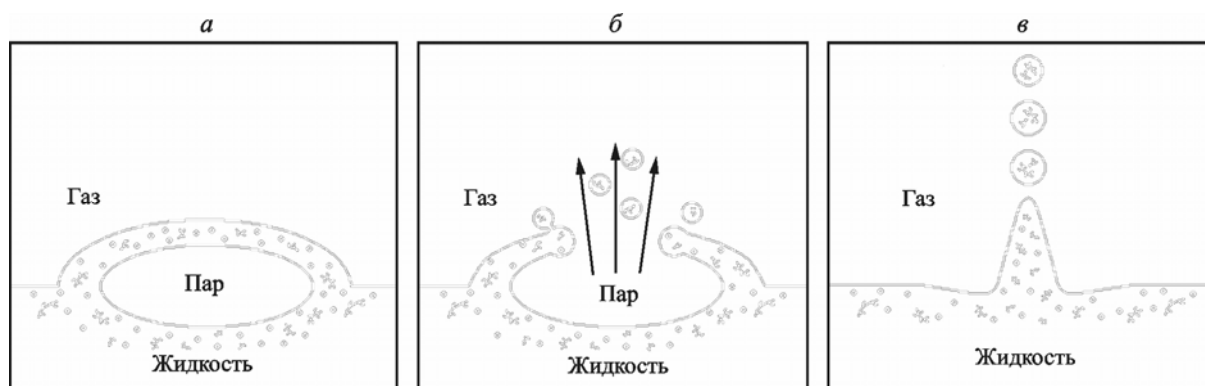


Рис. 3. Механизмы образования аэрозольных частиц при кипении раствора

а – всплытие пузыря и образование пленки жидкости; *б* – разрыв пленки и образование мелкодисперсной фракции жидких частиц; *в* – поднятие струйки воды из центра каверны и распад ее на крупные капли

Следует отметить, что с увеличением температуры величина поверхностного натяжения уменьшается, следовательно, площадь поверхности жидкой пленки будет увеличиваться.

На втором этапе начинается испарение жидкости с наружной поверхности пленки и ее конденсация с внутренней стороны. Если испарение происходит быстрее, чем конденсация, то давление внутри пузыря становится больше сил поверхностного натяжения и ван-дер-ваальсовых сил межмолекулярного взаимодействия и происходит разрыв пленки (рис. 3, *б*). В момент разрыва наиболее тонкой пленки в атмосферу под внутренним давлением пузыря выбрасываются мелкие капли жидкости. После разрыва оставшаяся пленка под действием сил поверхностного натяжения образует валик жидкости, который постоянно деформируется, а за счет неравномерности деформации от него

отделяются капли более крупные, чем при начальном разрыве пленки. Отсюда следует, что чем больше диаметр пузыря, тем при его разрыве больше образуется капель (поскольку внешний диаметр валика увеличивается) и диаметр этих капель возрастает (поскольку возрастает и внутренний диаметр валика).

На третьем этапе из центра, находящегося под пузырьком каверны, за счет сил давления вверх выбрасывается тонкая струйка жидкости, которая распадается на несколько капель (рис. 3, в). Образующиеся по этому механизму частицы достаточно велики и, как правило, оседают обратно на поверхность жидкости. Однако часть частиц благодаря существующим над кипящим раствором конвективным потокам и высокой скорости испарения попадает в атмосферу.

Несмотря на очевидность механизмов образования частиц в процессе разрушения пузыря, авторам не удалось найти теоретической модели, описывающей этот процесс. Однако в экспериментальной работе по исследованию механизма генерации морских аэрозолей [Жуланов, 1980] приводится спектр распределения по размеру частиц, полученных методом барботаж. В данной работе исследования проводились с пузырьками диаметром 1–2 и 5–6 мм, а полученные результаты представлены в виде гистограмм распределения частиц по размерам рис. 4. Сделаны следующие выводы: генерируются в основном частицы размером 0.1–0.3 мкм; с увеличением диаметра пузырьков растет число генерируемых частиц, а максимум распределения сдвигается в сторону частиц более крупных размеров.

Полученные в [Жуланов, 1980] результаты хорошо согласуются с высказанными нами ранее предположениями о механизмах генерации частиц при разрыве пузыря. Однако

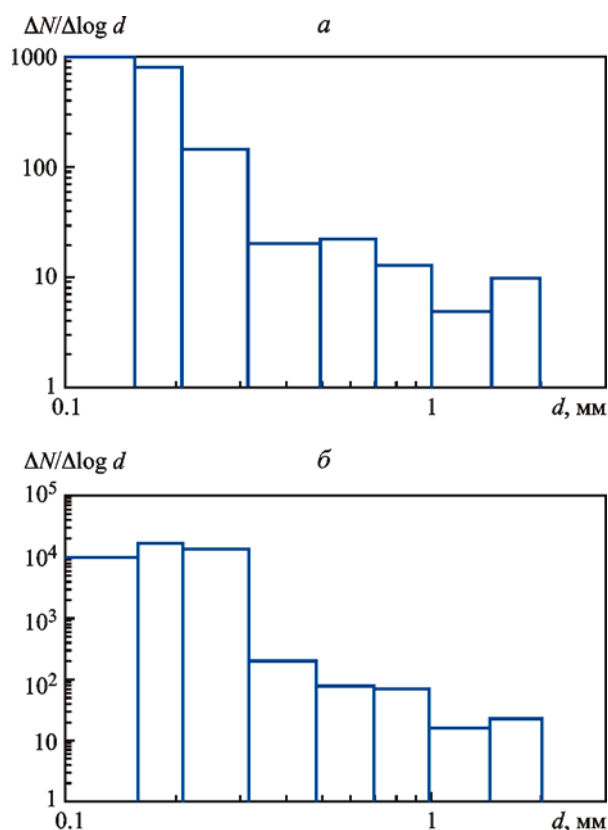


Рис. 4. Распределение по размерам морских солевых частиц, генерируемых при барботаже пузырьков воздуха диаметром 1–2 (а) и 5–6 (б) мм

следует отметить, что не всегда разрыв пленки ведет только к образованию тороидального водяного валика. Например, американские исследователи, изучая разрыв мыльных пузырей, обнаружили, что процесс их схлопывания запускает каскад физических явлений [Bird et al., 2010]. При разрушении оболочки пузыря избыточное давление, формирующееся над его внутренней вогнутой поверхностью, заставляет оболочку очень быстро сворачиваться от центра к краям. В результате этого процесса, ускоряемого действием силы поверхностного натяжения, оболочка лопающегося пузыря формирует фигуру, похожую на тор, или бублик. Однако эта фигура является крайне неустойчивой, быстро распадается на отдельные пузыри и по периметру лопающегося пузыря формируется кольцо из пузырьков гораздо меньшего размера, чем первичный. Небольшой размер, высокая кривизна поверхности и обусловленное ею высокое внутреннее давление заставляют образовавшиеся пузырьки вновь лопаться по такому же механизму, что и разрушение исходного большого пузыря. Каскад завершается формированием микроскопических капель жидкости. Такое поведение схлопывающегося пузыря можно объяснить тем, что поверхностно активное вещество (ПАВ) снижает поверхностное натяжение оболочки и при разрыве она начинает вести себя иначе, чем чистая жидкость.

Возвращаясь к механизму образования аэрозольных частиц при кипении раствора, следует отметить, что при получении диоксида бериллия по рассматриваемой технологии формирование пузырей происходит из раствора. Приведенные выше результаты работы [Жуланов, 1980] связаны с исследованием механизма генерации морских солевых частиц, т.е. генерации частиц также из раствора. Поэтому можно сделать предположение об идентичности спектров размеров образующихся аэрозольных частиц.

Рассмотрим спектр частиц, получающихся при барботаже пузырьков газа диаметром 5–6 мм. Максимум спектра приходится на диапазон 0.2–0.3 мкм. При этом следует заметить, что частицы размером 0.2–0.3 мкм представляют опасность для здоровья людей, поскольку 15 % всех осажденных в дыхательном тракте человека частиц оседает в легких, а по 5 % частиц – в гортани и бронхах [ГОСТ Р 54597-2011..., 2012]. Более подробно возможные экологические риски при выбросах бериллийсодержащих аэрозолей будут описаны далее.

К сожалению, в работе [Жуланов, 1980] не приведены сведения о морфологии частиц. Предположим, что измерялись обезвоженные частицы, так как частицы такого размера испаряются за сотые доли секунды. Тогда, зная соленость Балтийского моря (10 ‰), можно определить первоначальные размеры водяных капель, максимум диапазона которых составил 1–2 мкм. Поведение таких капель в средах с различной температурой и концентрацией паров воды, имитирующих воздушную среду гидролизера, рассматривается ниже.

Образование бериллийсодержащих аэрозольных частиц при разбрызгивании жидкости форсунками

Как упоминалось ранее, после фильтрования щелочной пульпы образующийся кек подвергается промывке промводой с использованием центробежных форсунок. Распыление жидкости всегда характеризуется определенным спектром размеров образующихся капель. Капли крупного и среднего размера, оседая на барабан, поступают на промывание осадка, а мелкие капли, не успев осесть, испаряются. Находящийся в них гидроксид бериллия попадает в атмосферу.

Для оценки дисперсного состава и концентрации образующихся бериллийсодержащих аэрозольных частиц должны быть известны расход жидкости, спектр размера частиц, образующихся при распыле, доля испарившихся частиц и содержание гидроксида бериллия в промводе. Основная трудность при решении этой задачи заключается в нахождении максимального размера капли, успевающей испариться (см. далее).

Диффузионная модель испарения капли

Поскольку описанные выше процессы образования бериллийсодержащих аэрозолей (кипение и распыление жидкостей) происходят через испарение, необходимо учитывать особенности испарения капли жидкости, протекающего в средах с различной влажностью и температурой. С этой целью нами предлагается следующая диффузионная модель.

В основу математического описания процесса испарения капли во влажной среде положены следующие представления: сферическая капля вещества А, помещается в неограниченную среду инертного газа (рис. 5). При испарении от капли исходит диффузионный поток паров j , капля охлаждается (отвод тепла составит $\Delta H j$, где ΔH – удельная теплота парообразования). Понижение температуры будет компенсироваться тепловым потоком из окружающей среды (по закону Фурье). В результате взаимодействия этих потоков устанавливается равновесие между отводом тепла от капли испарением, а также нагревом паров вещества капли до температуры среды и тепловым потоком из окружающей среды. При конденсации протекают обратные процессы.

Моделирование процесса испарения капли выполнено при следующих упрощающих расчетах предположениях:

- процесс квазистационарный;
- скачок температуры и концентрации на границе газ – жидкость исключен;
- направленное течение в газе, возникающее в результате фазового перехода на поверхности капли (стефановские потоки), не учитывается;
- конвективные потоки, возникающие в поле силы тяжести вокруг капли, не учитываются.

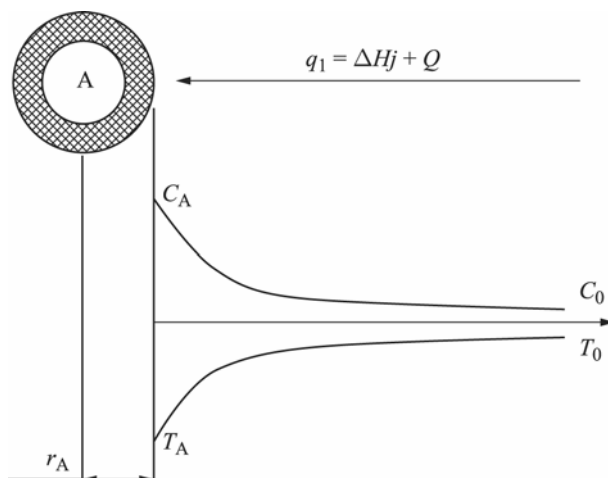


Рис. 5. Схема процесса диффузионного режима испарения

На основании сделанных предположений процесс испарения может быть описан уравнениями диффузии, скорости испарения капли, теплопроводности и теплового баланса испаряющейся капли, которые в сферических координатах имеют вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla^2 c = \frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} = 0, \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} j = -4\pi r^2 D_A \frac{dc}{dr}, \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla^2 t = \frac{d^2 t}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dt}{dr} = 0, \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{4}{3} \pi r_A^3 \rho c_{pl} \frac{dT_A}{d\tau} = -\lambda \cdot 4\pi r_A^2 \frac{dT_0}{dr} \Big|_{r=r_A} + \Delta H \cdot 4\pi r_A^2 \cdot D_A \frac{dc_A}{dr} \Big|_{r=r_A} + c_{pg} (T_0 - T_A) \cdot 4\pi r_A^2 \cdot D_A \frac{dc_A}{dr} \Big|_{r=r_A}, \end{array} \right. \quad (4)$$

где r – радиальная координата сферической системы координат с началом в центре капли; ρ – плотность вещества капли; λ – коэффициент теплопроводности воздуха; D_A – коэффициент диффузии вещества А в воздухе; ΔH – теплота испарения вещества капли; c_{pl} – теплоемкость вещества капли; c_{pg} – теплоемкость газа; $\lambda \cdot 4\pi r_A^2 \frac{dT_0}{dr} \Big|_{r=r_A}$ – тепловой

поток от среды к капле; $\Delta H \cdot 4\pi r_A^2 \cdot D_A \frac{dc_A}{dr} \Big|_{r=r_A}$ – отвод тепла от капли испарением;

$c_{pg} (T_0 - T_A) \cdot 4\pi r_A^2 \cdot D_A \frac{dc_A}{dr} \Big|_{r=r_A}$ – нагрев паров вещества капли.

Решение уравнения (1) с граничными условиями

$$r = r_A, \quad c = c_A \quad \text{при} \quad r = \infty, \quad c = c_0 \quad (5)$$

приводит к уравнению

$$\frac{dc}{dr} = -\frac{r_A}{r^2} (c_A - c_0). \quad (6)$$

Решение уравнения (2) с граничными условиями (5) приводит к уравнению диффузионного потока

$$j = -4\pi r^2 D_A \frac{dc}{dr} = 4\pi D_A r_A (c_A - c_0). \quad (7)$$

Так как $j = -\frac{dm}{d\tau}$, где τ – время, а m – масса капли, то выражение (7) можно представить в виде:

$$\frac{dr_A}{d\tau} = -\frac{D_A}{\rho r_A} (c_A - c_0). \quad (8)$$

Решение уравнения (3) с граничными условиями

$$T = T_A \quad \text{при} \quad r = r_A \quad \text{при} \quad r = \infty, \quad T = T_0 \quad (9)$$

приводит к уравнению

$$\frac{dT}{dr} = \frac{r_A}{r^2} (T_0 - T_A). \quad (10)$$

Тепловой поток, идущий к капле от окружающей среды через шаровую поверхность площадью S в единицу времени, определяется по закону Фурье:

$$Q_A = \lambda \cdot S \frac{dT}{dr} = \lambda \cdot 4\pi r_A^2 \frac{dT}{dr} = \lambda \cdot 4\pi r_A (T_0 - T_A). \quad (11)$$

Уравнение (4) после преобразования имеет вид:

$$\frac{r_A^2 \rho c_{pl}}{3D_A (c_{A_0} + c_{B_0})} \frac{dT_A}{d\tau} = - \frac{\lambda}{c_{B_0} D_A} (T_C - T_0) + c_p (T_C - T_A) + \Delta H. \quad (12)$$

Здесь потоки, идущие от капли, обозначены положительно, а к капле – отрицательно.

Процесс установления динамического равновесие между подводом теплоты, теплоотдачей и отводом тепла путем испарения и последующей диффузии описывается следующей системой уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dr_A}{d\tau} &= - \frac{D_A}{\rho r_A} (c_A - c_0), \end{aligned} \right. \quad (13)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{r_A^2 \rho c_{pl}}{3D_A c_A} \cdot \frac{dT_A}{d\tau} &= - \frac{\lambda}{D_A} (T_0 - T_A) + c_{pg} (T_0 - T_A) + \Delta H. \end{aligned} \right. \quad (14)$$

Полученная система уравнений позволяет рассчитывать изменение радиуса и температуры капли от начала процесса испарения до окончания диффузионного режима испарения, т.е. охватывает ту область испарения, при которой радиус капли r_A намного больше средней длины свободного пробега молекул пара l ($r_A \gg l$). При $r_A \ll l$ испарение происходит по молекулярно-кинетическому механизму (т.е. как в вакууме) и должно описываться другими уравнениями. Однако эта добавка к времени испарения мала и ее можно не учитывать.

Параметрами предложенной модели являются: температура капли и окружающей среды, парциальное давление паров вещества А в окружающей среде (от нуля до давления насыщенных паров при данной температуре). При этом учтены зависимости от температуры коэффициента диффузии паров вещества А, теплопроводности воздуха, плотности воды и влажности насыщенных паров.

Полученные результаты и их обсуждение

Результаты модельных расчетов

Применение предложенной выше диффузионной модели позволило исследовать вопрос о поведении капли размером 2 мкм в средах с различной температурой и концентрацией паров, образовавшейся из пленки пузыря в кипящем растворе при температуре 99 °С (данный процесс был описан выше).

Рассмотрим случай испарения капли при постоянной температуре среды 80 °С и возрастающей влажности (рис. 6). При таких условиях снижается концентрационная составляющая диффузионного потока ($c_A - c_0$), что приводит к его уменьшению и соответствующему снижению теплового потока. При постоянной температуре окружающей среды уменьшение теплового потока происходит за счет роста температуры капли (см. рис. 6), а температура испарения капли показывает, при какой температуре

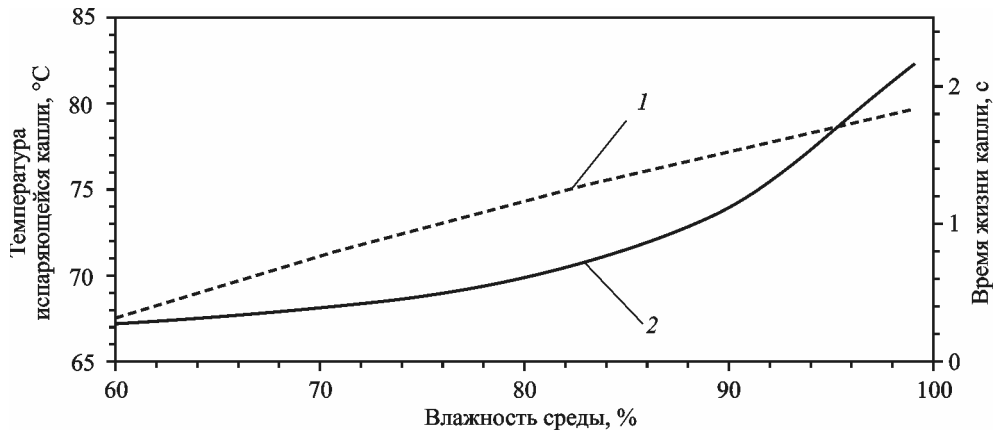


Рис. 6. Зависимость температуры (1) и времени (2) испарения капли от влажности среды при постоянной температуре среды 80 °С, начальной температуре капли 99 °С и радиусе капли 10 мкм

устанавливается равновесие между потоками. При влажности 100 % температура капли равна температуре окружающей среды, а диффузионный и тепловой потоки прекращаются. Уменьшение диффузионного потока сказывается на времени жизни капли: чем меньше разница концентраций, тем дольше протекает процесс испарения, тем самым больше время жизни капли.

Другой случай – испарение капли в средах с постоянной высокой влажностью 90 % и возрастающей температурой (рис. 7). При увеличении температурной составляющей теплового потока ($T_0 - T_A$) возрастает и сам тепловой поток, вызывая увеличение диффузионного потока. При постоянной концентрации паров в среде рост диффузионного потока происходит за счет увеличения концентрации паров у поверхности капли (c_A), что возможно при возрастании температуры капли. Однако в крайней точке, при температуре среды 100 °С, диффузионный поток не достигает своего максимального значения, поскольку выполняется условие по влажности, и поэтому температура испаряющейся капли не равняется 100 °С. Также из полученного графика (см. рис. 7) видно, что время жизни капли с ростом температуры уменьшается, что вполне естественно, поскольку происходит увеличение диффузионного потока.

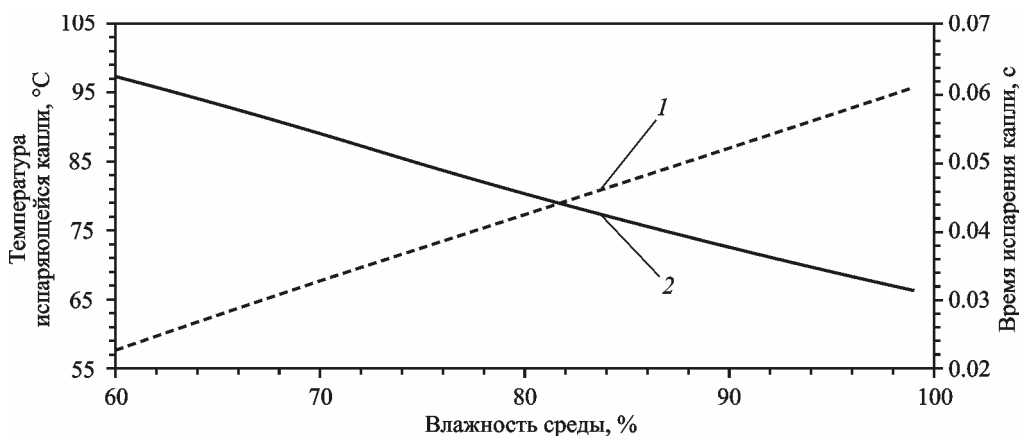


Рис. 7. Зависимость установившейся температуры (1) и времени (2) испарения капли от температуры среды при постоянной влажности среды 90 %

С помощью предложенной диффузионной модели испарения капли можно описать процесс испарения капли при распылении (см. выше) в предположении, что жидкость распыляется с высоты 30 см, а среда, в которой происходит испарение, уже содержит определенное количество влаги. Считая, что капля находится в инертной и неподвижной среде, движение воздуха в аппарате, вызванное оседанием капель, принимать во внимание не будем. Тогда процесс испарения капли при распылении может быть описан фундаментальными уравнениями Фурье и Фика, а также уравнением Максвелла и теплового баланса.

При указанных условиях в рамках вышеописанной модели было рассчитано время испарения капель различного диаметра. Для определения времени, за которое капля при известной высоте оседания пройдет это расстояние, а также для сравнения полученных результатов с рассчитанным временем испарения капли использовали данные из работы [Медников, 1981] о скорости оседания частиц с плотностью 1 г/см^3 в атмосферном воздухе при нормальных условиях. Результаты измерений представлены в таблице.

Из приведенных данных следует, что, оседая при распылении с высоты 30 см, успевают испариться капли, диаметр которых составляет меньше 40 мкм.

На рис. 8 результаты расчета изменения радиуса капли диаметром 40 мкм и ее температуры при испарении в среде с температурой $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и влажностью 80 % представлены в графическом виде. Видно, что за 0.04 с температура испарения капли достигает постоянного значения и устанавливается тепловой баланс между отводом тепла при испарении и подводом тепла из окружающей среды.

Если известен распыл форсунки и ее производительность, то можно определить долю капель, успевающих испариться, и их количество в единицу времени. Зная содержание гидроксида бериллия в промводе, можно оценить дисперсный состав образующихся аэрозольных частиц. Например, если содержание гидроксида бериллия в промводе составляет 1 %, то максимальный размер формирующихся аэрозольных частиц составит 8.6 мкм.

Время оседания и испарения капель различного диаметра

Диаметр капли, мкм	Скорость оседания, см/с	Время оседания с высоты 30 см, с	Время испарения, с
10	0.3	100	0.394
20	1.2	25	1.57
30	2.7	11.1	3.55
50	7.2	4.17	9.85
80	18.8	1.6	25.2
100	25	1.2	39.4

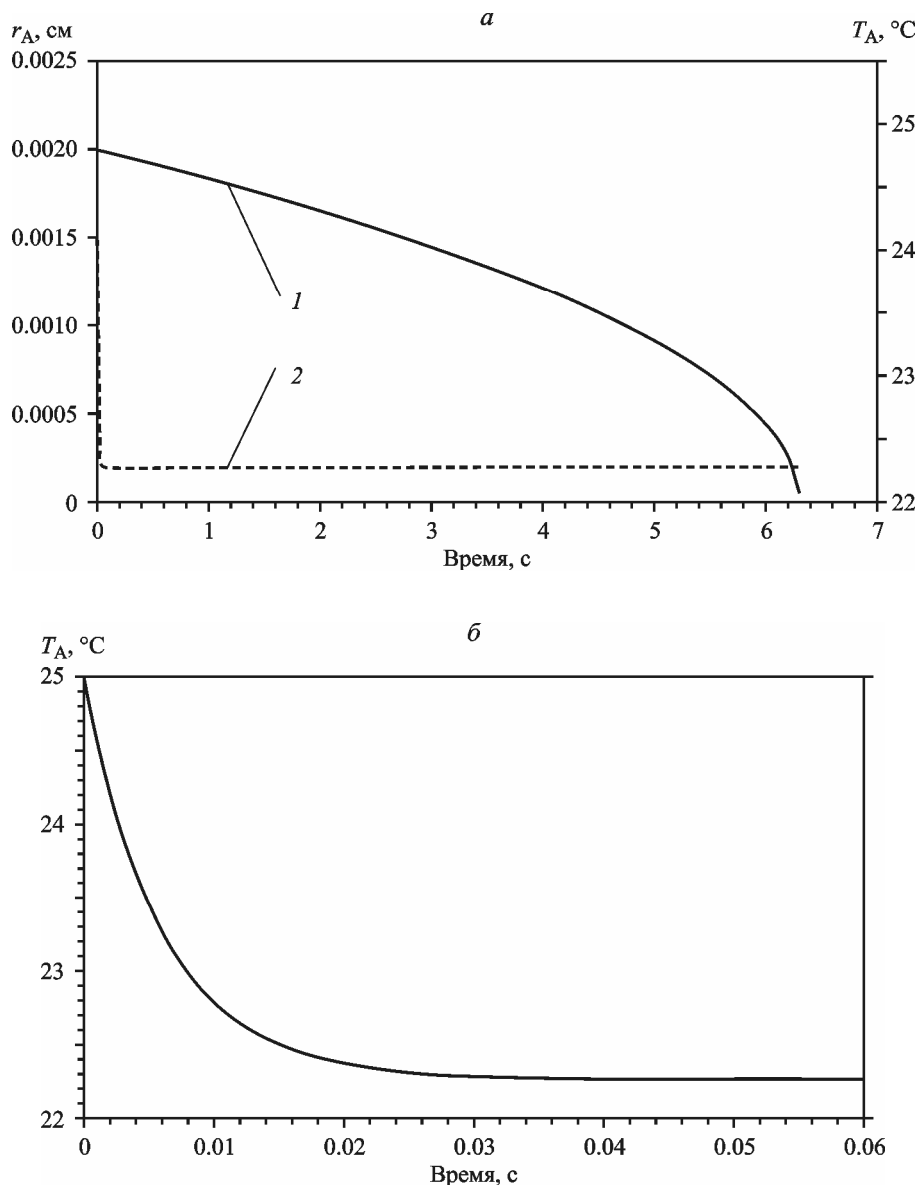


Рис. 8. Изменение радиуса (1) и температуры (2) капли ($r_A = 20$ мкм, $T_A = 25$ °С) в процессе ее испарения (а) и понижение температуры капли при выходе на стационарный режим ее испарения (б) в среде с влажностью 80 % и температурой 25 °С

Экологические риски, возникающие при выбросах бериллийсодержащих аэрозолей на стадиях производства гидроксида бериллия

Выше была описана схема новой технологии производства гидроксида бериллия и показано, что наиболее опасными, с точки зрения выбросов загрязняющих бериллийсодержащих аэрозолей, являются стадии выщелачивания и гидролиза, сопровождающиеся экзотермическими процессами. Поэтому на данных стадиях в технологических помещениях целесообразно размещение оборудования, непрерывно контролирующего концентрацию и дисперсный состав бериллийсодержащих аэрозольных частиц в воздухе рабочих помещений, в атмосфере прилегающих к производству территорий и в сточных водах.

Как показали результаты модельных расчетов, размер образующихся аэрозольных частиц при получении гидроксида бериллия по рассмотренной технологии составляет от 0.2 до 8.6 мкм и зависит от механизма аэрозолеобразования. Как известно [ГОСТ Р 54597-2011..., 2012], среднedisперсные аэрозольные частицы такого размера (PM1, PM2.5, PM10) представляют наибольшую опасность для человека, поскольку обладают высокой токсичностью, возрастающей с повышением дисперсности. Кроме того, в рассматриваемом нами случае степень негативного воздействия на организм человека таких частиц усиливается из-за содержания в них бериллия, который относится к чрезвычайно опасным веществам (к первому классу опасности в соответствии с [ГОСТ 12.1.007-76..., 1977]). Бериллий способен вызывать у человека в острой и хронической форме три разновидности заболеваний (так называемого бериллиоза): поражения легких, дерматиты и конъюнктивиты [Колбасов, 2003]. В частности, образующиеся при производстве гидроксида бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ бериллийсодержащие аэрозольные частицы при попадании на кожный покров человека могут вызвать дерматиты типа контактных и аллергических, а при попадании в органы дыхания – конъюнктивы верхних дыхательных путей, причем возможен переход в тяжелую форму с поражением легких [Вредные..., 1977; Филов, 2004].

Вредное воздействие оказывают соединения бериллия и на другие живые организмы, а также на растительность. Бериллий характеризуется высокой биологической активностью, а ион Be^{2+} оказывает общетоксическое, аллергическое, канцерогенное и эмбриотоксическое действие на теплокровные организмы. Бериллий способен взаимодействовать с ДНК и вызывать генные мутации, хромосомные aberrации, сестринский хроматидный обмен в культуре соматических клеток млекопитающих [Филов, 2004]. Бериллийсодержащие соединения токсичны для рыб, а повышенные концентрации бериллия в почве нарушают рост и развитие растений.

Поэтому на вышеуказанных стадиях производства гидроксида бериллия чрезвычайно важно осуществлять контроль выбросов и сбросов бериллийсодержащих аэрозолей в воздух рабочих помещений, приземную атмосферу, водоемы и почву, а рабочий персонал обеспечить специальными средствами индивидуальной защиты.

При определении концентрации бериллийсодержащих веществ в процессе мониторинга следует учитывать утвержденные санитарно-гигиенические нормативы. В частности, для рабочей зоны ПДК бериллия и его соединений (в пересчете на Be) составляет 0.003/0.001 мг/м³. ПДК для атмосферного воздуха составляет 0.00001 мг/м³, а для воды – 0.0002 мг/л. В почвенной пыли была предложена ПДК аэрозоля бериллия на уровне $8 \cdot 10^{-5} \%$ [Филов, 2004].

В США и Великобритании принято более низкое значение норматива на содержание бериллия в воздухе рабочей зоны. По данным Комиссии по атомной энергии США, концентрация бериллия в воздухе на производстве не должна превышать 2 мкг/м³ (средняя допустимая ежедневная доза), а средняя месячная концентрация бериллия в окрестностях предприятий – 0.01 мкг/м³ [Beryllium, 1990; Beryllium..., 2001]. Данные о ПДК бериллия, установленные в других промышленно развитых странах, приведены, например, в [Колбасов, Курбатов, 2003].

В России также разработаны стандарты, правила, рекомендации и другая регламентирующая и нормативная литература, регулирующая нормы безопасности для предприятий и учреждений, использующих бериллий. Обзор такой литературы представлен, в частности, в [Колбасов, Курбатов, 2003; Филов, 2004].

Жесткие требования, предъявляемые к допустимой концентрации аэрозолей бериллия в окружающей среде, усложняют задачу предотвращения ее загрязнения и очистки,

а решение данной проблемы делают высокочрезвычайно затратным. Однако это не умаляет степень ее актуальности.

Для определения концентрации бериллия разработаны различные методы. Оценка их возможностей показала, что наиболее перспективными следует признать атомно-абсорбционный метод с неплазменной атомизацией и атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой. Для определения бериллия в воздухе одним из точных и чувствительных способов является спектрографический метод. Данные наработки будут учтены при разработке блоков контроля выбросов и сбросов загрязняющих веществ при производстве гидроксида бериллия по вышеописанной инновационной технологии.

Заключение

В настоящей работе исследованы процессы, приводящие к образованию высокотоксичных бериллийсодержащих аэрозольных частиц при производстве гидроксида бериллия по новой инновационной технологии переработки руды Ермаковского месторождения. Выявлено, что в предлагаемой технологической схеме наиболее опасными, с точки зрения возможных выбросов высокотоксичных бериллийсодержащих частиц, являются стадии выщелачивания и гидролиза, сопровождаемые высокотемпературными (экзотермическими) процессами. На данных стадиях бериллиевого производства целесообразно обеспечить контроль загрязняющих выбросов и сбросов с помощью специальных методов и средств измерений.

Для разработки методов и конструктивного облика экспериментальных образцов блоков контроля выбросов и сбросов загрязняющих веществ при производстве гидроксида бериллия по создаваемой технологии были рассмотрены механизмы аэрозолеобразования на стадиях, включающих кипение и распыление жидкости через испарение капель. Для математического описания процесса испарения капли во влажной среде предложена диффузионная модель, основанная на равенстве количества тепла, затраченного на испарение, и количества тепла, поступающего от окружающей среды. Модель позволяет определять скорость испарения, температуру, размер и время жизни капли в зависимости от условий окружающей среды.

Результаты модельных расчетов в рамках предложенной диффузионной модели показали, что аэрозольные частицы, генерируемые по механизму разрыва пленки (на стадиях выщелачивания и гидролиза) и имеющие первоначальный размер водяных капель в диапазоне с максимумом в 1–2 мкм, попадая в среды с различными условиями, уже через 0.1 с высыхают и изменяют спектр размеров. Образующиеся аэрозольные частицы характеризуются размером 0.2–0.3 мкм и представляют большую опасность для здоровья людей, поскольку обладают высокой токсичностью и способны вызвать серьезные заболевания. Поэтому на данных стадиях бериллиевого производства необходимо обеспечить регистрацию частиц таких размеров контролирующим оборудованием и оснастить производственные помещения средствами защиты рабочего персонала. Аэрозольные частицы, генерируемые по механизму распыления жидкости (на стадии разбрызгивания при промывке) и имеющие максимальный первоначальный размер водяных капель 40 мкм, попадая в среду с нормальными условиями, испаряются через 6 с, а формирующиеся частицы будут характеризоваться максимальным размером 8.6 мкм. Полный спектр размеров таких частиц можно оценить, зная распыл используемых форсунок.

Полученные данные позволили определить, что на стадиях производства гидроксида бериллия по новой технологии образуются среднечисленные бериллийсодержащие

аэрозольные частицы, размер которых составляет от 0.2 до 8.6 мкм и зависит от механизма аэрозолеобразования. При оценке потенциальных экологических рисков при загрязнении биосферы аэрозолями бериллия было выявлено, что частицы именно таких размеров представляют наибольшую опасность для здоровья человека, поскольку способны вызвать тяжелые заболевания органов дыхания и кожного покрова. Соединения бериллия оказывают вредное воздействие также на животный и растительный мир, поскольку способны оказывать общетоксическое, аллергическое, канцерогенное и эмбриотоксическое действие на живые организмы, взаимодействовать с ДНК и вызывать генные мутации клеток млекопитающих, нарушать рост и развитие растений.

Для предотвращения возможных последствий и вреда от загрязнения биосферы бериллийсодержащими аэрозолями при получении гидроксида бериллия по рассмотренной новой технологии необходимо на стадиях выщелачивания и гидролиза установить непрерывный мониторинг загрязняющих аэрозолей, а производственные помещения и рабочий персонал оснастить специальными средствами защиты.

С этой целью создаются современные блоки контроля выбросов и сбросов загрязняющих веществ при производстве гидроксида бериллия, способные регистрировать частицы размером менее 0.4 мкм. При разработке экспериментальных образцов контролирующего оборудования будут использованы результаты настоящей работы.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта «Разработка и изготовление экспериментальных образцов блоков контроля выбросов и сбросов загрязняющих веществ при производстве гидроксида бериллия» (Соглашение № 14.579.21.0098 о предоставлении субсидии, уникальный идентификатор RFMEF157915X0098), реализуемого в соответствии с Федеральной целевой программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

Литература

- Венецкий С.И.* Металл космического века: Рассказы о металлах. М.: Металлургия, 1979. 240 с.
- Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В 3-х т. / Под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной. Л.: Химия, 1977. Т. III. Неорганические и элементоорганические соединения. 608 с.
- ГОСТ 12.1.007-76.ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. Дата введения 01.01.1977 г.
- ГОСТ Р 54597-2011. Воздух рабочей зоны. Ультрадисперсные аэрозоли, аэрозоли наночастиц и наноструктурированных частиц. Определение характеристик и оценка воздействия при вдыхании. Дата введения 12.01.2012 г.
- Жуланов Ю.В., Петрянов И.В.* Исследование механизма генерации морских аэрозолей // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253, № 4. С. 845–848.
- Кислов Е.В., Иметхенов А.Б., Сандакова Д.М.* Ермаковское флюорит-бериллиевое месторождение: Пути повышения экологической безопасности восстановления добычи // География и природные ресурсы. 2010. № 4. С. 30–36.
- Колбасов Б.Н., Курбатов Д.К.* Обеспечение безопасности при обращении с бериллием и его отходами на площадке термоядерной установки // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2003. Вып. 3. С. 32–60.

- Кольцов В.Ю.* Разработка инновационной технологии получения бериллийсодержащих концентратов и гидроксида бериллия из минерального и техногенного сырья / Доклад на Науч.-практ. конф. по итогам реализации в 2015 году прикладных научных исследований и экспериментальных разработок в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» в рамках Ежегодной национальной выставки-форума «Вузпромэкспо–2015», г. Москва, 02–04 декабря 2015 г. М., 2015.
- Матясова В.Е., Коцарь М.Л.* Получение, свойства и применение соединений бериллия высокой чистоты // Вопросы атомной науки и техники. 2014. Т. 90, № 2. С. 111–119.
- Матясова В.Е., Коцарь М.Л., Кочубеева С.Л., Никонов В.И.* Получение бериллиевых материалов для ядерной и термоядерной энергетики из бериллийсодержащих отходов // Вопросы атомной науки и техники. 2013. Т. 84, № 2. С. 110–117.
- Медников Е.П.* Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. М.: Наука, 1981. 174 с.
- Самойлов В.И.* Технологические процессы комплексной переработки бериллийлитиевого минерального сырья: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Екатеринбург: Урал. фед. ун-т им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2010. 43 с.
- Способ получения гидроксида бериллия / Федоров В.Д., Коцарь М.Л. и др. Патент RU 2264986 (кл. МКИ 7 C01F 3/02). Оpubл. 27.11.2005 г.
- Способ получения гидроксида бериллия / Зеленин В.И., Самойлов В.И. и др. Патент RU 2353582 (кл. МПК C01F 3/02, 2006.01). Оpubл. 10.06.2008 г.
- Уайт Д., Берк Дж.* Бериллий. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 616 с.
- Филов В.А.* Бериллий и его соединения: Окружающая среда, токсикология, гигиена // РХЖ. 2004. Т. XLVIII, № 2. С. 76–86.
- [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ulba.kz/ru/industry2.htm>. Дата обращения 24.09.2015 г.
- Beryllium and beryllium compounds. CICAD 32. Geneva: WHO, 2001. 71 p.
- Beryllium. EHC 106. Geneva: WHO, 1990. 210 p.
- Beryllium: Environmental analysis and monitoring / Eds M.J. Brisson, A.A. Ekechukwu. Cambridge: Royal Soc. of Chem., 2009. 207 p.
- Bird J.C., Ruiter R., Courbin L., Stone H.A.* Daughter bubble cascades produced by folding of ruptured thin films // Nature. 2010. V. 465. P. 759–762. DOI 10.1038/nature09069.
- Matyasova V.E., Kotsar' M.L., Anan'ev A.V., Alekberov Z.M., Bykov A.D.* Ion-exchange processes in the reprocessing of sulfate solutions and pulps with production of high-purity beryllium compounds // Atomic Energy. 2016. V. 119, N. 6. P. 408–413.
- Walsh K.A.* Beryllium chemistry and processing. USA: ASM International, 2009. 552 p.

Сведения об авторах

ОБВИНЦЕВ Юрий Иванович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова, Государственный научный центр РФ, Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом». 105064, г. Москва, пер. Обуха, д. 3. Тел.: +7 (495) 916-10-42 (доб. 112). E-mail: obvintyu@mail.ru

OBVINTSEV Yurii I. – Ph. D. (chem.), senior researcher, Karpov Research Physical-Chemical Institute, State Scientific Center of the Russian Federation, State Corporation «Rosatom». Moscow, Russia. Tel.: +7 (495) 916-10-42 (extension number 112). E-mail: obvintyu@mail.ru

ГУБАНОВА Дина Петровна – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова, Государственный научный центр РФ, Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом». 105064, г. Москва, пер. Обуха, д. 3. Тел.: +7 (495) 916-10-42 (доб. 112); старший научный сотрудник, Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН. 119017, г. Москва, Пыжевский пер., д. 3. Тел.: +7 (495) 915-55-65. E-mail: dgubanova@mail.ru

GUBANOVA Dina P. – Ph. D. (phys. and mathem.), leading researcher, Karpov Research Physical-Chemical Institute, State Scientific Center of the Russian Federation, State Corporation «Rosatom»; leading researcher, Obukhov Institute of Physics of Atmosphere RAS. Moscow, Russia. Tel. +7 (495) 916-10-42 (extension number 112). E-mail: dgubanova@mail.ru

МИНАШКИН Вячеслав Михайлович – доктор технических наук, заведующий лабораторией, Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова, Государственный научный центр РФ, Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом». 105064, г. Москва, пер. Обуха, д. 3. Тел.: +7 (495) 917-89-04. E-mail: vminash@yandex.ru

MINASHKIN Vyacheslav M. – Ph. D. (tech.), head of laboratory, Karpov Research Physical-Chemical Institute, State Scientific Center of the Russian Federation, State Corporation «Rosatom». Moscow, Russia. Tel.: +7 (495) 917-89-04. E-mail: vminash@yandex.ru

PROCESSES OF BERYLLIUM HYDROXIDE AEROSOL FORMATION AND ASSESSMENT OF ECOLOGICAL RISKS ARISING AT ITS EMISSIONS IN THE ENVIRONMENT

Yu.I. Obvintsev¹, D.P. Gubanova^{1,2}, V.M. Minashkin¹

¹ Karpov Research Physical-Chemical Institute, State Scientific Center of the Russian Federation, State Corporation «Rosatom», Moscow, Russia

² Obukhov Institute of Physics of Atmosphere, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract. The processes leading to the formation of toxic beryllium-containing aerosol particles at the stages of production of beryllium hydroxide by a new innovative technology of ore processing at the Ermakovskoye deposit are considered. In order to create a conceptual structure of experimental samples of the control units for emissions and discharges of pollutants in the production of beryllium hydroxide, the processes of aerosol formation at various technological stages of beryllium production have been studied. A diffusion model for the evaporation of a drop during the leaching and hydrolysis of beryllium concentrates is proposed, which, depending on the environmental conditions, determines the rate of evaporation, temperature, size and lifetime of the drop. The results of model calculations (within the diffusion model) of the dispersed composition of beryllium containing aerosol particles are presented. The most dangerous stages of emissions and discharges of beryllium-containing aerosols in the production of beryllium hydroxide by the new technology have been identified, they turned out to be leaching and hydrolysis. The formation of aerosol particles of the most dangerous size for human health is possible at these stages. An assessment of the environmental risks arising from the release of aerosol particles into the atmosphere is performed.

Keywords: aerosol particles, dispersed composition, mechanism of aerosol formation, beryllium hydroxide, drop evaporation, diffusion model, ecological risks.