

УДК 537.528; 541.124; 628.3

**В.В. Гончарук¹, А.О. Самсоны-Тодоров¹, В.А. Яременко¹,
И.А. Выговская¹, В.М. Огенко²**

ПЕРСПЕКТИВЫ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ВОДНЫХ СИСТЕМ

¹Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев;

²Институт общей неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, г. Киев

Показаны перспективы применения в практике очистки водных систем электроразрядных методов, являющихся одними из приоритетных направлений в области экологоориентированных технологий благодаря их бактерицидному действию и отсутствию потребности в химических реагентах. Определена необходимость дифференцированного подхода при выборе оптимальных вариантов электрофизической обработки и обезвреживания в зависимости от мощности электрических разрядов и природы загрязняющих веществ.

Ключевые слова: диафрагменные разряды, сточные воды, физико-химические факторы, электрофизическая обработка, электроплазменная очистка, электроимпульсное воздействие.

Введение. Выводы специалистов здравоохранения о прямой взаимосвязи подавляющего большинства заболеваний в мире с качеством и состоянием воды свидетельствуют о необходимости ее очистки от химических и микробиологических загрязняющих веществ – как одной из глобальных проблем настоящего времени. Разработка экологоориентированных электроразрядных технологий, не требующих использования химических реагентов, может стать одним из наиболее востребованных вариантов электрофизической обработки и обеззараживания воды.

Как известно, отличительной особенностью воды по сравнению с другими жидкостями является способность ее молекул к образованию сетки водородных связей, благодаря чему она имеет ассоциативную

структуру, обуславливает образование достаточно устойчивых надмолекулярных структур-кластеров, микродоменов и является одним из важных факторов биосферы планетарного масштаба [1 – 5].

Так как энергия связи на одну молекулу воды в среднем существенно не отличается от энергии в объемной фазе, можно полагать, что подобная упорядоченность молекул определяется также энтропийными характеристиками системы. Это позволило [1, 6] сделать вывод, что вносимые физические возмущения водного объема оказывают заметное влияние на поведение водных структур. Особый интерес представляет характер влияния внешнего электрического поля на молекулы в тонких пленках воды и их ориентацию. Расчет средних значений потенциальной энергии свидетельствует, что в присутствии электрического поля ориентация молекул воды вдоль его направления приводит к значительному искажению водородных связей и изменению величины энергии межмолекулярного взаимодействия на одну частицу. Исходя из этого, в [1, 7] было показано, что при достаточно больших значениях электрического поля могут существенно изменяться физико-химические характеристики пленок воды, нарушаться ее ориентационная упорядоченность и однородность.

Типичным примером электрического влияния в водном объеме является процесс инициирования электроразряда и эффект пробоя межэлектродного промежутка в жидкости [7, 8]. В диапазоне напряжений от 1 до 100 кВ выделены два механизма разрядов: стримерный, или лидерный, соответствующий высоким напряжениям, и тепловой, протекающий при низких напряжениях. Как установлено, наиболее благоприятные условия для возникновения лидерного пробоя наблюдаются в случае высоковольтных неоднородных полей между положительным электродом – острием и отрицательной плоскостью. Подобный механизм разряда обеспечивает пробой межэлектродных промежутков длиной в несколько сантиметров при напряжении в несколько десятков киловольт и не зависит от величины гидростатического давления (до 100 МПа). При низких напряжениях механизм пробоя сменяется тепловым, обусловленным воздействием электротока, и обеспечивает разогрев и испарение воды у электродов [7, 9]. В результате между электродами образуется газовый "мостик", по которому и происходит пробой межэлектродного промежутка. Авторы [7, 10] отмечают, что особенностью такого механизма инициирования электроразряда является некоторая задержка пробоя, небольшая длина пробиваемых

межэлектродных промежутков, а также зависимость задержки пробоя от величины гидростатического давления.

В технологии электроразрядных методов обработки воды важное значение имеют показатели ее проводимости, которые оказывают существенное влияние на процессы инициирования разряда [7 – 9]. В основном проводимость водных систем может меняться в довольно широких интервалах – от 10^{-4} (Ом/см)⁻¹ для водопроводной воды до 10^{-2} (Ом/см)⁻¹ для морской. Следует отметить, что в настоящее время при обработке воды чаще всего используют разряды в слабопроводящей воде.

Механизм пробоя под воздействием высоких напряжений заключается в образовании и развитии лидеров разряда вплоть до замыкания одним из них межэлектродного промежутка. В [8 – 10] показано, что, как правило, сопротивление межэлектродного промежутка к моменту образования канала довольно высокое. Так, в случае высоковольтных разрядов с рабочим напряжением в десятки киловольт сопротивление для межэлектродных промежутков длиной 5 – 10 см достигает $\approx 10^2$ Ом. При низковольтных разрядах с рабочим напряжением в несколько киловольт и длиной межэлектродного промежутка в несколько сантиметров сопротивление промежутка заметно снижается и составляет не более 10 Ом. После образования канала его сопротивление резко снижается, а затем возрастает, когда показатели тока приближаются к нулю.

Возникновение канала пробоя в жидкости обусловлено завершением процесса инициирования разряда. Начальная форма канала при инициировании разрядов высоковольтным пробоем определяется размером лидера пробоя, замыкающего межэлектродный промежуток. Однако при низких разрядах начальная форма канала определяется газовыми сферами, образующимися на обоих электродах, если они симметричны. В этом случае, в отличие от высоковольтного пробоя, начальный диаметр и длина канала могут быть близки по величине [8 – 10].

В последующем, благодаря интенсивному разогреву плазмы разрядным током, наблюдается повышение давления в канале разряда, его расширение, и граница канала считается непроницаемой для жидкости. При этом форма канала к концу разряда и его диаметр при заданной длине межэлектродного промежутка определяется длительностью разряда и величиной энергетической составляющей, введенной в канал. Чем длительней разряд и чем больше введенная энергия, тем больше радиус канала и ближе конечная форма канала к сфере [7, 9].

При этом скорость расширения каналов подобных разрядов почти не меняется вдоль оси канала. Однако, если длина образующегося канала невелика, то наблюдаются существенные изменения скорости расширения канала вдоль его оси [9, 10].

Следует отметить, что быстрое выделение энергии в канале электрического разряда жидкости приводит к сильному разогреванию состава среды и ее испарению. Испаряющиеся молекулы жидкости подвергаются диссоциации, а также ионизации, что способствует образованию в канале разряда низкотемпературной плазмы, температура которой соответствует области ионизации атомов и может достигать 15000 – 30000°K. Уже на начальной стадии наблюдается разогрев плазмы до $\approx 10^4$ K, что вызывает повышение давления в канале разряда, под действием которого происходит расширение канала. При умеренной плотности энергии давление в канале может достигать 100 МПа. Плотность плазмы в процессе разряда меняется незначительно, поскольку расширение канала компенсируется поступлением новых частиц в результате испарения воды со стенок канала. При этом диссоциация молекул воды может происходить по различным схемам [7 – 12] с образованием атомов или молекул водорода и кислорода.

Благодаря лучистой теплопроводности обеспечивается быстрое выравнивание температуры внутри электроразрядного канала, что позволяет считать генерируемую плазму в определенной степени однородной. Вследствие высокой плотности частиц разогретая плазма канала разряда является интенсивным источником излучения. Доля энергии, уносимая световым излучением, зависит от температуры канала. При температуре $\approx 15000^\circ\text{K}$ и выше длина волны, согласно закону Винна, лежит в ультрафиолетовой области спектра, при котором наблюдается усиленное поглощение светового излучения, а значит, достигается определенный уровень УФ-обеззараживания воды [7, 8].

Одним из технологических решений является повышение степени очистки воды от органических примесей при фотокаталитическом окислении. Эффективное применение фотокатализа при обработке воды зависит от многих факторов, в том числе от качества воды, подбора соответствующего типа окислителя, содержащего кислород, применяемого для очистки (озон, пероксид водорода, кислород и сама вода), источника УФ-излучения и технологических параметров процесса окисления.

Следует обратить внимание, что традиционные методы очистки воды в существующих схемах водоподготовки, особенно включающих стадию хлорирования, представляют собой источники образования в питьевой воде чрезвычайно токсических и канцерогенных хлорорганических производных [13]. Как правило, основные органические примеси природных вод – гуминовые вещества недостаточно полно удаляются при использовании традиционных методов очистки воды, включая методы коагуляции и флотации [14], что обуславливает актуальность поиска новых эффективных методов очистки воды.

Согласно существующей в настоящее время классификации [15] все фотокаталитические реакции можно разделить на четыре основных типа: катализированные, фотоускоряемые, фотоиндуцированные и сенсibilизированные. Причем для классификации возможно использование и других критериев.

С термодинамической точки зрения, фотокаталитические реакции обычно подразделяют на две группы: эндоэргические процессы, идущие с запасанием света в виде химической энергии ($\Delta G > 0$), и экзоэргические, при которых энергия системы снижается ($\Delta G < 0$).

В мировой практике используют также классификацию фотореакторов [16,17] в зависимости от их конструкции, источников света, качества фотокатализатора, pH раствора, температурных границ, концентрации окислителя, технологического регламента эксплуатации. Очевидно, что для высокоэффективной работы фотокаталитического реактора необходимо выполнение определенных условий его эксплуатации. Среди этих условий фактором первостепенного значения является рациональное использование освещенности, поскольку им определяется количество катализаторов, которые могут быть активированы для проведения каталитической реакции, а также определяются геометрические и конструктивные возможности реактора.

Учитывая кратковременность электроразряда, заслуживают внимания факты присутствия в канале электроразряда промежуточного переходного слоя между разогретой плазмой канала и окружающим водным объемом, где показатели температуры и давления могут изменяться от тысячных значений до десятков или нескольких сотен. Известно, что при достижении подобных параметров и выше (соответственно $T_{кр} - 374,0^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} - 22 \text{ МПа}$) вода переходит в новое состояние, называемое сверхкритическим [18, 19]. Это уже не жидкость в обычном понимании, но это и не газ, так как для последнего слишком велика

плотность среды. Современные представления трактуют сверхкритическое состояние воды как особую форму агрегатного состояния вещества, в которую способны переходить многие органические и неорганические жидкости при достижении определенных показателей температуры и давления. В подобном состоянии вода характеризуется присутствием свободных молекул и многочисленных слабосвязанных кластеров молекул [17 – 20]. Расстояние между присутствующими в сверхкритической фазе структурами (молекулами и кластерами) значительно больше, чем в классической жидкости, но намного меньше, чем в обычных газах. Предполагается, что внутри кластеров молекулы располагаются хаотическим образом, т. е. не так, как они располагаются в настоящей жидкой фазе при нормальных условиях. Отмечается [20, 21], что энергия взаимодействия молекул в кластерах незначительна, но в то же время скорости, с которыми отдельные молекулы входят в кластеры и покидают их, достаточно велики. Отсюда обосновывается пониженная вязкость и одновременно высокая диффузионная способность сверхкритической среды. Обе характеристики исключительно важны и лежат в основе использования вещества в сверхкритической форме. В подобном состоянии вода по своей доступности, экологической чистоте и безопасности является уникальным растворителем. Вода, находящаяся в области сверхкритического состояния [20, 21], проявляет более сильные изменения, чем большинство других жидкостей. При этом она превращается из полярной жидкости в практически неполярную и способна смешиваться как с органическими растворителями, так и с газами.

Таким образом, результаты анализа проведенных исследований свидетельствуют о перспективности применения в практике водочистки электроразрядных методов [2 – 21]. Как отмечено, энергия высоковольтного электрического разряда может использоваться непосредственно на инициирование и образование химически активных частиц, УФ-излучения, ударной волны, сверхкритических повышенных температур и давления, а также других факторов, обеспечивающих очистку воды от вредных примесей. Использование электрических разрядов для очистки водных систем от химического и, в первую очередь, микробного загрязнения является одним из приоритетных направлений в области экологоориентированных технологий благодаря их бактерицидному действию и отсутствию необходимости применения химических реагентов.

Электроимпульсная обработка водных систем. При очистке сточных вод наибольшее распространение получили разновидности объемного способа обработки этих вод на основе электроимпульсного воздействия и метода диафрагменных разрядов, а также использование фотохимических процессов жидкофазной фотокаталитической очистки и коронного разряда над поверхностью воды через газовую фазу [22 – 27].

По условиям очистки воды электрическими разрядами методы обработки можно разделить на три основные группы: разряды в объеме воды [22, 23], разряды над поверхностью воды через газовую фазу [24, 25], разряды в водовоздушной дисперсной системе [27]. Следует отметить, что авторы указанных работ склонны считать одним из перспективных методов очистки использование электроразрядов в объеме очищаемой воды, когда все компоненты загрязняющих веществ оказываются в зоне действия разрядов.

В технологической практике очистки воды известны работы по использованию методов электроимпульсного воздействия [27, 28]. Процесс очистки сточных вод осуществляют следующим образом [29, 30]. Металлическую загрузку помещают в межэлектродное пространство реактора проточного типа, подключенного к электроимпульсному генератору. С помощью насоса сточную воду прокачивают через слой этой загрузки реактора, в котором она подвергается обработке импульсными электрическими разрядами. Содержащиеся в сточной воде загрязняющие вещества под действием комплекса окислительно-восстановительных реакций дезактивируются. Одновременно в реакторной зоне происходит поверхностное плавление металла и его жидкофазное диспергирование в объеме с образованием активных гидроксидов металла. Дезактивированные загрязняющие вещества в последующем сорбируются активными частицами и извлекаются из воды в процессе коагуляции.

В работах [27, 31] показано, что эффективность электроимпульсной очистки сточных вод в значительной степени определяется природой металлической загрузки реактора и мощностью разряда. Так, при обработке сточной воды свалки твердых бытовых отходов (пос. Большие Дмитровичи Киевской области) в реакторе с загруженной железной стружкой при напряжении 200 – 230 В и импульсном разряде тока 1 А за две прокачки сточной воды ХПК снижается на 23 – 25%, при этом общие энергозатраты составляют 18 – 20 кВт · ч/м³. Характерно, что замена

железной стружки на алюминиевую снижает ХПК на 35 – 38% при уменьшении энергозатрат до 10 – 13 кВт · ч/м³. Следует отметить, что наибольшее снижение ХПК может быть достигнуто при комплексном составе металлической загрузки, в частности, при массовом соотношении железных и алюминиевых гранул 1 : 0,5 – 0,25, что позволяет добиться снижения ХПК на 55 – 65%, а также уменьшить дополнительно энергозатраты еще на 17 – 19% [31]. К тому же авторами указанной работы предложен комплексный состав металлической электропроводной загрузки, что позволило повысить степень очистки высококонцентрированных сточных вод. Разработанный состав этой загрузки содержал измельченный материал на основе металлической составляющей, состоящей из железной стружки (сталь-3) с размером частиц 5 – 15 мм и промотирующей добавки из алюминиевой (дюралюминиевой) стружки с размером частиц 10–15 мм при массовом соотношении соответственно 1 : 0,5. В качестве минеральной составляющей был использован природный алюмосиликат (клиноптилолит) Закарпатского месторождения с размером частиц 3 – 8 мм при массовой доле частиц металла 60 – 80, клиноптилолита 20 – 40% (Табл.1).

Таблица 1. Влияние комбинированного состава загрузки реактора при электроимпульсной обработке водных систем на степень очистки сточных вод (СО)

Состав межэлектродной загрузки, мас.%			СО сточных вод (ХПК),%	Коэффициент светопропускания А, %
Железная стружка	Алюминиевая	Клиноптилолит		
40,0	20,0	40,0	80,0	76,0
46,0	24,0	30,0	83,0	78,0
50,0	25,0	25,0	84,0	80,0
53,0	27,0	20,0	86,0	83,0
40,0	20,0	20,0	82,0	81,0
40,0	20,0	30,0	83,0	79,0
46,0	24,0	40,0	76,0	72,0
46,0	24,0	20,0	80,0	75,0
53,0	27,0	30,0	75,0	73,0
53,0	27,0	40,0	73,0	70,0

Установлено, что применение в качестве минеральной составляющей клиноптилолита в сочетании с металлической обеспечивает, наряду с известными факторами влияния (УФ-излучение, высокие температуры, кавитационные явления и др.), формирование электроимпульсных разрядов, обуславливающих поляризацию гидрофильного слоя частиц алюмосиликата, активацию их поверхности, способствуя тем самым интенсификации сорбционных процессов и коагуляционного взаимодействия. Комплексное воздействие вышеуказанных факторов дает возможность повысить степень очистки концентрированных сточных вод от взвешенных органических и минеральных веществ, что было показано на примере обработки высококонцентрированных буровых промывочных жидкостей, содержащих дополнительно сернистые соединения. Как следует из данных [31], предлагаемые количественный и качественный составы электропроводящей загрузки обеспечивают эффективную очистку сточных вод, что характеризуется удалением на 80 – 85% (по значению ХПК) растворенных органических и минеральных веществ и на 76 – 83% окрашенных взвешенных веществ (по значениям A ,%) (см. табл.1).

Диафрагменный разряд. Одной из разновидностей разряда в объеме жидкости является также диафрагменный разряд (ДР), использование которого позволяет, при сохранении преимуществ разряда в объеме воды, избежать повторного загрязнения среды продуктами разрушения электродов [28, 32]. При ДР инициирование плазменного разряда происходит в отверстиях диэлектрической перегородки (диафрагмы), разделяющей весь объем обрабатываемой воды на два пространственных отдела, в которых расположены токоподводящие электроды (рис. 1).

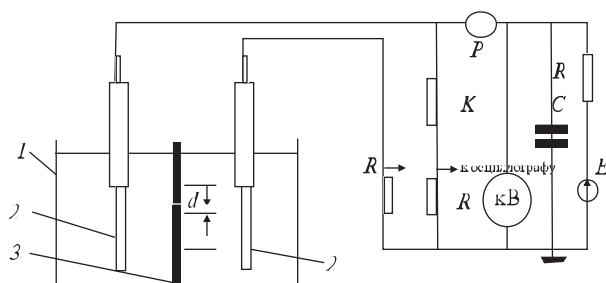


Рис. 1. Схема установки для изучения диафрагменного разряда в воде.

Разряд осуществляли в заполненном водой прозрачном сосуде I , разделенном стеклотекстолитовой перегородкой 3 (толщина $b = 0,48$ мм) с отверстием ($d = 0,5$ мм). Медные электроды 2 диаметром 4 мм были установлены параллельно перегородке на расстоянии друг от друга $I_{a+k} = I_a + I_k + b = 20$ мм (I_a, I_k – расстояния соответственно от анода и катода до перегородки). Напряжение на электроды подавали через коммутирующий разрядник P с конденсатора емкостью $C = 0,1$ мкФ, который заряжался до 12 кВ через сопротивление $R_0 = 50$ Мом от источника постоянного тока. Кривые напряжения и тока разряда записывались осциллографом, излучение разряда фиксировалось цифровым фотоаппаратом. Влияние электропроводности жидкости (g) на разряд изучали на водопроводной воде с $g = 5,5 \cdot 10^{-5}$ Сим/см и растворах $0,005$ М NaCl ($g = 6 \cdot 10^{-4}$ Сим/см) и $0,05$ М NaCl ($g = 5,5 \cdot 10^{-3}$ Сим/см). Степень обработки воды путем ДР определяли по снижению концентрации водного раствора КJ, а также снижению ХПК сточной воды шламонакопителя.

Особенностью ДР является возникновение разрядов в отверстиях диафрагмы, которые локализуются вблизи них и могут распространяться в объеме раствора, не касаясь электродов. Поскольку электропроводность образовавшейся плазмы значительно выше, чем у водной среды, то большая часть энергии выделяется в переходном слое плазма – жидкость, инициируя проявление известных факторов действия электроразрядов при очистке водных суспензий с g , составляющей до 10^{-3} Сим/см, что характерно для многих видов загрязненных вод.

Согласно существующим представлениям [8, 9] проявление ДР связано с образованием паров воды в отверстиях диафрагмы и последующим их электрическим пробоем.

Полученные осциллограммы электронапряжения и величины тока ДР имеют вид, присущий для импульсных разрядов в водных системах. Для начальных участков по кинетике величины тока и напряжения разряда в водопроводной воде характерны небольшие всплески в момент времени ($t = 40$ мкс), которые, очевидно, обусловлены ионизационными процессами. При этом сформировавшийся разряд может локализоваться в отверстии диафрагмы и вблизи него, или достигать одного из электродов. Распространение разряда до электрода, связанное с перекрытием плазменным каналом промежутка (отверстие – электрод), вызвано пробоем последнего. На осциллограмме по току наблюдается значительный скачок (рис. 2, кривая 2). При разряде без пробоя электродов, достигнув максимума, плавно спадает (кривая 1).

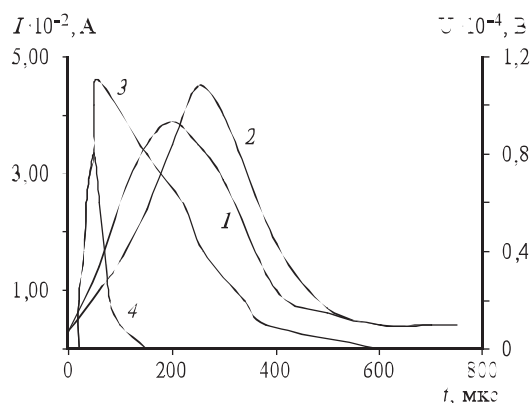


Рис. 2. Зависимость разряда тока (I) (1,2) и напряжения (U) (3,4) от продолжительности процесса.

Установлено, что для растворов с повышенными значениями электропроводности амплитуда импульса тока возрастает, а общая длительность разряда уменьшается. Так, при разрядах в растворе 0,05 М NaCl (см. рис. 2, кривая 4) по сравнению с разрядом в водопроводной воде амплитуда тока увеличивается почти в четыре раза и примерно в столько же уменьшается продолжительность разряда.

Расчеты показали, что для водопроводной воды, а также растворов NaCl при концентрациях 0,005 и 0,05 М продолжительность испарения воды в отверстиях диафрагм составляет соответственно 1200; 105 и 12 мкс. Реальное время формирования разряда, судя по осциллограмме тока (см. рис. 2, кривая 1), для водопроводной воды – 40 мкс. Очевидно, заметное отличие времени испарения воды от реальных времен поджига разряда указывает на то, что в случае водопроводной воды испарение жидкости не играет ведущей роли в иницировании ДР. Поскольку начальная напряженность электрического поля в отверстии достигает ≈ 160 кВ/см, что в несколько раз превышает напряженность начала ионизации воды, то пробой, по-видимому, может начинаться с образования нитеобразного канала на краю отверстия, где электрическое поле имеет наибольшие значения. На это косвенно указывают малые величины скачка тока (см. рис. 2, кривые 1, 2) и напряжения (кривая 3).

Для водного раствора 0,05 М NaCl продолжительность формирования разряда, судя по осциллограмме тока (см. рис. 2, кривая 4), составляет единицы микросекунды, что коррелирует с его расчетными значениями (12 мкс). В этом случае начало (поджиг) разряда, по-видимому, действительно связано с испарением воды в отверстии диаграммы.

Результаты экспериментов позволяют уточнить механизм формирования ДР. В частности, установлено, что при малой электропроводности (10^{-3} Сим/см) формирование ДР обусловлено ионизационными процессами, а при повышенных значениях электропроводности (10^{-2} Сим/см) – джоулевым разогревом жидкости в отверстиях. В жидких средах с промежуточными значениями электропроводности формирование ДР обусловлено, очевидно, сочетанием обоих процессов.

Опыты по обработке воды с помощью ДР проводили на установке в составе цилиндрической камеры из нержавеющей стали диаметром 60 мм. По оси камеры располагался электропроводящий стержень диаметром 10 мм, покрытый стеклотекстолитовой изоляцией толщиной 2 мм. В материале изоляции были сделаны восемь отверстий диаметром 1,2 мм. Корпус камеры подключен к заземлению, а на стержень подавали импульсное напряжение положительной полярности от высоковольтного источника. Общая импульсная энергия, подводимая к объемным образцам воды в камере при амплитуде напряжения 13 кВ и частоте импульсов в интервале 1 – 10 Гц, составляла 8 Дж. Эффективность воздействия ДР определяли по уменьшению ХПК и коэффициенту светопропускания сточной воды шламонакопителя.

Для сложных по составу водных систем, подобных сточным водам свалок, одной из наиболее важных реакций является образование короткоживущих гидроксильных радикалов $\text{OH}\cdot$, которые аккумулируются в суспензии в виде пероксида водорода. Наряду с этим, в результате связывания атомарного кислорода с ионом гидроксила возможно образование анион-радикала HO_2^- ($\text{OH}\cdot + \text{O}^- = \text{HO}_2^-$), также участвующего в разрушении органических загрязняющих веществ в воде.

Установлено, что присутствие дисперсных веществ в водном объеме может значительно изменить картину процесса ДР. Дисперсные частички, находясь в межэлектродном пространстве, в зависимости от их электропроводности создают местное изменение напряженности поля. Например, при попадании частичек в отверстие диафрагмы они могут уменьшить площадь сечения отверстия, в котором развивается ДР, и тем самым изменить градиент потенциала и плотность тока, что оказывает определенное влияние на степень деструкции загрязняющих веществ.

Как правило [32], при протекании разряда плазменная зона приобретает определенный знак заряда. Поэтому в сильном электрическом поле проявляется диполофоретическое и электрофоретическое

смещение жидкости разрядной зоны к одному из электродов, что способствует обновлению раствора в отверстиях диафрагмы. Кроме того, различие величин поверхности электрода и отверстия создает сильную неоднородность электрополя в области электрод/отверстие диафрагмы, что способствует образованию лавины электронов и ионов, вызывающей пробой жидкости. Это приводит к сокращению длительности импульса, при котором достигается постоянное значение пробивного напряжения, и тем самым обеспечивается максимальное воздействие ДР на очищаемую воду.

Важно также учитывать [32, 33] возможность подачи в зону разряда газа, содержащего кислород, для повышения концентрации растворенного в воде озона. Поэтому на напряжение пробоя будет влиять плотность и вязкость жидкости, а следовательно, и температура образца.

На основании изложенного можно сделать заключение, что свойства ДР определяются преимущественно электропроводностью жидкости, сечением (диаметром) отверстия в диафрагме, а также энергетической составляющей электроимпульса.

Эффективность практического использования ДР обусловлена отсутствием возможности загрязнения жидкости вследствие незначительной эрозии электродов, устойчивостью к разрушению диафрагмы при сравнительно низких удельных энергозатратах (0,5 – 4,5 кВт·ч/м³) и повышенной степени очистки от растворенных органических и минеральных веществ.

Электроплазменная обработка. Основой надводного электроплазменного метода воздействия являются физико-химические процессы, обуславливающие окислительно-восстановительные реакции наряду с ультрафиолетовым фотолизом и возможностью наработки химически активных ионов и частиц, в частности озона. Эффективность электроплазменной обработки водных систем в значительной мере определяется характером образующегося электрического разряда [34, 35].

Известны разработки с использованием электроплазменного метода при очистке сточных вод разрядом, создаваемым над слоем жидкости при помощи электродов, один из которых размещен в жидкости, а второй – в газовой фазе [36]. Процесс осуществляют под действием тлеющего разряда в пленочном режиме с пониженным давлением среды в слое жидкости (толщиной 0,4 – 1,6 мм) при величине тока 50 – 100 мА и напряжении 500–2000 В. Основным недостатком данного способа [36] является необходимость достижения вакуумных

условий, при которых проявляется тлеющий разряд, что усложняет использование установки и снижает надежность ее эксплуатации.

Особенностью способа очистки сточных вод высоковольтным плазменным разрядом, создаваемым над ее поверхностью, является использование в качестве одного из электродов слоя жидкости. Процесс осуществляют при амплитуде напряжения высоковольтного разряда в диапазоне 100 – 500 кВ и толщиной слоя жидкости 1 – 5 мм [37]. Проведенные измерения позволили выявить недостатки способа, которые заключаются в невозможности очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, проявлении дискретности действия высоковольтного разряда, а также вследствие возрастающих удельных энергозатрат.

Для получения повышенных показателей очистки природных вод, согласно ГОСТу 2874 – 82, и снижения энергозатрат авторами [25] разработано устройство с новой геометрией разрядного промежутка (рис.3). Оно представляет собой камеру I с высоковольтным источником питания 2. Камера I состоит из корпуса 3 со штуцерами соответственно для введения 4,5 и вывода 6,7 воды и газа (воздуха или кислорода). В камере I размещается также высоковольтный электрод 8, представляющий собой плоский диск с коронирующими кромками, расположенный параллельно водной поверхности 9 и исполняющий роль второго электрода через электропроводящую пластину II. Кромка электрода 8 оснащена установленными радиально проводниками 10 (диаметром \varnothing 0,5 мм, длиной $1,5 \pm 0,5$ мм и плотностью порядка единицы на 1,5 мм кромки). Расстояние между высоковольтным электродом 8 и поверхностью воды 9 может находиться в диапазоне 5 – 10 см при условии обеспечения толщины слоя воды, составляющей 10 мм.

Устройство подключают к высоковольтному источнику питания 2 после подачи в камеру I через штуцера 4,5 соответственно воду и газ. При этом воду обрабатывают стримерным коронным разрядом по времени, обусловленному природой и концентрацией загрязняющих компонентов. Затем обработанную воду через выходной штуцер 6 направляют в отстойник, в котором ее анализируют на соответствие ГОСТу.

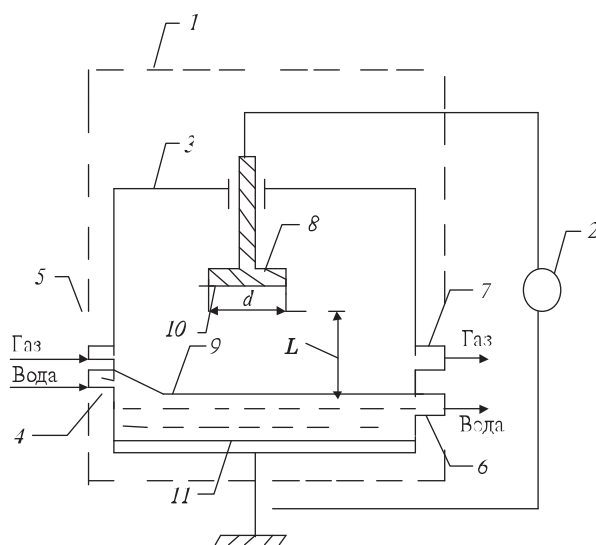


Рис. 3. Устройство для обработки воды коронным разрядом.

Эффективность обработки воды такими разрядами существенно зависит от степени абсорбции водой генерируемых химически активных частиц. Было определено, что для повышения концентрации указанных частиц в объеме воды целесообразно ее перемешивание. В разработанном экспериментальном устройстве [25] это достигается воздействием коронного разряда над движущимся тонким слоем жидкости.

Для получения необходимого качества очистки воды, соответствующего требованиям ГОСТа 2874-82 "Вода питьевая", удельные энергозатраты могут составлять $0,45 - 1,50 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$.

Исходя из данных предпосылок, авторами [8] для очистки бытовых сточных вод с повышенной концентрацией загрязняющих веществ разработан вариант комплексной обработки сточных вод на основе электроплазменного влияния с последующим кавитационным воздействием в присутствии угля Донецкого месторождения и добавок солей поливалентных металлов. Состав очищаемых сточных вод характеризовался показателями ХПК в диапазоне $3200 - 4000 \text{ мгО}/\text{дм}^3$ и коэффициентом светопропускания, равным $4 - 6\%$. Электроплазменную обработку сточной воды осуществляли в объеме реактора проточного типа (см. рис. 3).

Очищаемую сточную воду с помощью насоса прокачивали по дну корпуса реактора в ламинарном режиме, обеспечивая образование

пленки воды толщиной 0,3 – 4,5 мм. После подачи воды в реактор включали высоковольтный источник питания, обуславливающий образование коронного разряда при напряжении 14 – 20 кВ и величине тока 50 – 200 мА в межэлектродном пространстве. При этом пленку воды подвергали обработке этим коронным разрядом. Затем обработанную таким образом сточную воду направляли в реактор-смеситель с мешалкой, куда загружали уголь в количестве 4 – 8% от массы воды. Использовали природный уголь Донецкого месторождения, представляющий собой смесь фракций с размером частиц 0,51 – 1,0 мм. Содержание углерода в угле составляло 82, зольность (в среднем) – 11,5%. Полученную суспензию сточной воды с углем перемешивали в течение 15 – 20 мин и подвергали кавитационной обработке 3 – 4,5 мин. По окончании процесса в суспензию вводили соль поливалентного металла при массовом соотношении уголь : соль поливалентного металла, равном соответственно 1 : (0,1–0,36), и перемешивали в течение 10 – 20 мин. В качестве соли поливалентного металла использовали сульфат алюминия или сульфат железа. После охлаждения суспензии до 20 – 24°С очищенную воду отделяли от осадка путем фильтрования или центрифугирования.

Величина бихроматной окисляемости фильтрата (ХПК, мгО/дм³) достигала 590 мгО₂/дм³, при этом степень очистки воды (СО, %) составляла:

$$CO(ХПК)=[(4000 - 590)/4000] \cdot 100 = 85.$$

Степень очистки сточной воды от взвешенных органических и минеральных веществ, характеризующаяся величиной коэффициента светопропускания (А), составляла 91% (табл.2).

В результате проведенных исследований можно отметить, что предварительная электроплазменная обработка сточных вод в виде пленки обеспечивает ионизацию молекул загрязняющих веществ, интенсификацию процессов сорбционного взаимодействия компонентов суспензии при кавитации, а также последующее повышение эффективности коагуляционных преобразований и ускорение осветления очищаемого объема суспензии в присутствии добавок солей.

Предлагаемая последовательность обработки сильнозагрязненных сточных вод, а именно электроплазменное влияние в сочетании с кавитационным воздействием в присутствии добавок угля и солей поливалентных металлов, обеспечивает повышенную степень очистки подобных суспензий от растворенных и взвешенных органических и минеральных веществ (см. табл.2).

Таблица 2. Комплексная обработка концентрированных сточных вод

Электроплазменное воздействие		Толщина водной пленки, мм	Кавитационная обработка, мин	Обработка солями металла		СО (ХПК)	А
U, кВ	I, мА			Массовое соотношение уголь:соль	Соль		
						%	
14	50	2,4	3,7	1:0,23	Fe ₂ (SO ₄) ₃	85,3	91
20	200	2,4	3,7	1:0,23	То же	90	93
17	125	2,4	3,7	1:0,23	" – "	90,0	93
17	125	0,3	3,7	1:0,23	" – "	88,5	92
17	125	4,5	3,7	1:0,23	" – "	84	90,5
17	125	2,4	3,7	1:0,10	" – "	86	91
17	125	2,4	3,7	1:0,36	" – "	89	92
17	125	2,4	3,7	1:0,10	Al ₂ (SO ₄) ₃	86,5	91
17	125	2,4	3,7	1:0,36	То же	89	92

Возможность использования комплексных экологически приемлемых методов обработки водных систем (электроплазменное воздействие и кавитационная обработка), а также применение недефицитных природных минеральных добавок свидетельствуют об их потенциальных перспективах применения для очистки сточных вод и вод с высокой концентрацией органических веществ.

Выводы. Изучены особенности электрофизических методов обработки водных систем путем электроимпульсного воздействия диафрагменного и электроплазменного разрядов, а также определены перспективы их практического использования, обуславливающие возможность повышения качества безреагентной очистки воды при снижении удельных энергозатрат.

Показана необходимость дифференцированного подхода при выборе рациональных вариантов электрофизической обработки воды в зависимости от природы загрязняющих веществ. Целесообразность электроплазменной очистки обусловлена преимущественно обработкой малозагрязненных вод, тогда как использование диафрагменных

разрядов, наряду с электроимпульсными, подтверждается возможностью обработки сточных вод повышенной степени загрязненности.

Предложен механизм электроимпульсной обработки воды в комбинированном слое гранулированного металла (при действии импульсных разрядов), в котором за счет многоканального режима разрядов происходит формирование коагуляционных структур путем окисления ионизированными молекулами воды высокодисперсных частиц металла, способствующих образованию активных оксигидратов металла и обуславливающих процесс нейтрализации загрязняющих компонентов в окислительно-восстановительных реакциях.

Преимущество диафрагменного разряда для практического использования обусловлено отсутствием загрязнения жидкости вследствие незначительной эрозии электродов и устойчивостью к разрушению диафрагмы при сравнительно малых импульсных энергиях, приходящихся на одно отверстие в диафрагме.

Резюме. Розглянуто обґрунтування раціонального використання електрофізичних методів для очистки водних систем в залежності від природи електричних розрядів. Показана доцільність диференційного підходу при визначенні оптимальних варіантів електрофізичних методів обробки води різного ступеню забрудненості.

*V.V. Goncharuk, A.O. Samsoni-Todorov,
V.A. Yaremenko, I.A. Vygovskaya, V.M. Ogenko*

OUTLOOK ELECTRIC DISCHARGE METHODS WATER TREATMENT SYSTEMS.

Summary

Considered justification for the rational use of electrical methods for cleaning water systems, depending on the nature of electrical discharges. The expediency of the differential approach in determining the best options for electrical methods of varying degrees of water pollution.

Список использованной литературы

- [1] *Антонченко В.Я.* Физика воды. – К: Наук.думка, 1986. – 128 с.
- [2] *Перспективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды / Под ред. В.В. Гончарука.* – К.: Наук. думка, 2011 – 407 с.
- [3] *Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.С.* Основы физики воды. – К.: Наук. думка, 1991. – 669 с.
- [4] *Смирнов А.Н.* // Рос.хим. журн. – 2001. – **45**. – С.29–34.
- [5] *Goncharuk V.V., Kazimirov V.P.* // J. Water Chem. and Technol. – 1999. – **21**, N5. – P.5–16.
- [6] *Туров В.В., Гунько В.М.* Кластеризованная вода и пути ее использования. – К.: Наук. думка, 2011. – 313 с.
- [7] *Наугольных К.А., Рой Н.А.* Электрические разряды в воде. – М.: Наука, 1971. – 154 с.
- [8] *Дробышевский Э.М., Дунаев Ю.А., Розов С.И.* // Журн. техн. физики. – 1973. – **43**, №6. – С.1217–1221.
- [9] *Кучинский Г.С., Морозов У.А.* // Там же. – 1982. – **8**, №24. – С.37–47.
- [10] *Малинин А.Н., Сабинин В.Е., Сидоров А.Н.* // Там же. – 1994. – **20**, №1. – С.57–61.
- [11] *Аристов Н.А., Пискарев И.М.* // Химия и технология воды. – 2001. – **23**, №5. – С.510–519.
- [12] *Кульский Л.А., Савлук О.С., Дейнега Е.Ю.* Влияние электрического поля на процессы обеззараживания воды – К.: Наук. думка, 1980. – 125 с.
- [13] *Турро Н.* Молекулярная фотохимия. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
- [14] *Калверт Д., Питтс Д.* Фотохимия – М.: Мир, 1968. – 672 с.
- [15] *Дайн Б.Я.* //Фотокатализ реакций жидкофазного окисления некоторых органических соединений. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1967. – С. 583–588.
- [16] *Kamble S.P., Sawant S.B., Pangarkar V.G.* // Chem. Eng. Res. Des. – 2006. – **84**(A5). – P. 355–361.
- [17] *Li Pita G., Yue P. L.* // Ind. and Eng. Chem. Res. – 2002. – **41**. – P. 5594–5600.
- [18] *Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2006. – **1**, №1. – С.27–51.
- [19] *Галкин А.А., Лукин В.В.* // Успехи химии. – 2005. – **74**, №1. – С.24–40.
- [20] *Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2007. – **2**, №2. – С.5–19.

- [21] *Леменовский Д.А., Баграташвили В.И.* // Сорровский образовательный журн. – 1999. – №10. – С.12–17.
- [22] *Гончарук В.В., Маляренко В.В.* // Доп. НАН Украины. – 2004. – №11. – С.144–150.
- [23] *Пат. 71475 Украина, МПК CO2F 1/46* / В.В. Гончарук, В.В. Маляренко, В.А. Яременко, А.О. Самсоны-Тодоров. – Оpubл. 15.12.2005, Бюл.№12.
- [24] *Черняк В.Я., Цыбулев П.Н., Ольгиевский С.В.* // Инж.-физ. журн. – 1997. – 70, №4. – С.625–629.
- [25] *Пат. 69282 Украина, МПК CO 2F1/46* / В.В. Гончарук, И.В. Божко, А.О. Самсоны-Тодоров и др. – Оpubл. 17.04.2006, Бюл.№4.
- [26] *Дурье А.И.* Испытание заземляющих устройств электрических установок. – М., 1950. – 112 с.
- [27] *Пат. 77714 Украина, МПК CO2F 1/46* / В.В. Гончарук, В.А. Яременко, В.В. Маляренко. – Оpubл. 15.01.2007, Бюл. №1.
- [28] *Пат. 77676 Украина, МПК CO2F 1/46* / В.В. Гончарук, Н.И. Фальковский, И.В. Божко та ін. – Оpubл. 15.01.2007, Бюл. №1.
- [29] *Левченко В.Ф.* // Проблемы машиностроения. – К.: Наук. думка, 1992. – Вып. 38. – С.78–86.
- [30] *Глушак А.Н.* // Коммунальное хозяйство городов. – К.: Техніка, 1997. – Вып.9. – С.68–70.
- [31] *Пат. 49121 Украина, МПК CO2F 1/46* / В.В. Гончарук, В.В. Маляренко, В.А. Яременко. – Оpubл. 26.04.2010, Бюл. №8.
- [32] *Goncharuk V.V., Bozhko I.V., Fal'kovskii N.I.* // J. Water Chem. and Technol. – 2008. – 30, N5. – P.261–268.
- [33] *Clements I.S., Sato M., Davis R.H.* // IEE Trans. on Industry Applic. – 1987. – 2. – P.224–235.
- [34] *Пискарев И.М.* // Кинетика и катализ. – 1999. – 40, №4. – С.505–511.
- [35] *Пискарев И.М.* // Журн. физ.химии. – 1998. – 72, №11. – С.1976–1983.
- [36] *Пат. 2043969 РФ, МПК CO 2F1/46* / В.Н. Смирнов. – Оpubл. 20.09.1995, Бюл. №31.
- [37] *А.с. 1011545 РФ, МПК CO 2F1/46* / В.Д. Пархоменко, А.А. Пивоваров. – Оpubл. 23.06.1980, Бюл. №23.
- [38] *Пат. 76655 Украина, МПК CO2F 1/36, 1/46, 1/52* / В.В. Гончарук, В.Ф. Скубченко, В.О. Яременко та ін. – Оpubл. 15.08.2006. Бюл.№ 8.

Поступила в редакцию 13.06.2013 г.