

## **БАРЬЕРНЫЙ РАЗРЯД В ВОДО-ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ**

Корнев Я.И., Яворовский Н.А., Хаскельберг М.Б., Хряпов П.А., Чен Б.Н.

*НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете, г. Томск*

Рассмотрен метод очистки воды при помощи барьерного разряда в водо-воздушной среде, полученной диспергированием воды на капли диаметром от долей до нескольких миллиметров. Изучено влияние водо-воздушной среды на электрические параметры разряда и производство озона, приведены фотографии и эмиссионный спектр разряда. Рассмотрена конструкция установки очистки воды электрическим разрядом.

### **Введение**

Электрический разряд широко используется для производства озона в технологиях очистки воды [1,2], а также может служить источником ряда короткоживущих частиц, таких как гидроксильный радикал (ОН), атомарный кислород (О), атомарный водород (Н) и др. Благодаря малому времени жизни, эти частицы не покидают пределов разрядной камеры и их использование возможно только в месте производства. Повышение эффективности очистки воды по сравнению с традиционным озонированием возможно при совместном использовании озона, короткоживущих активных частиц и других факторов, сопровождающих разряд, что может быть достигнуто путем непосредственного воздействия плазмы разряда на воду.

В настоящее время для очистки воды исследуются различные типы разряда: искровой и стримерный разряды в воде [3, 4], анодный микроразряд [5], коронный разряд над поверхностью воды [6, 7]. В [8, 9] мы использовали импульсный барьерный разряд в водо-воздушной среде, полученной диспергированием воды в воздухе на капли. Были эффективно удалены некоторые минеральные примеси (ионы железа и марганца) и органические вещества. В настоящей работе приведены результаты исследований импульсного барьерного разряда в водо-воздушной среде, обобщен опыт практического применения электроразрядной обработки для очистки природных вод.

## 1. Экспериментальная часть

*Экспериментальная установка.* Система электроразрядной обработки воды состоит из реактора и импульсного источника питания. В экспериментах был использован реактор из нержавеющей стали сечением 10x10 см. Вода, поступающая в реактор, диспергировалась в воздухе на капли при помощи горизонтальной перегородки с отверстиями диаметром 1 мм, расположенной на высоте 0,3-1,5 м над системой электродов. В результате формировался полидисперсный водо-воздушный поток с диаметром капель от долей до нескольких миллиметров. Капли воды, падающие на систему электродов, подвергались воздействию разряда (рис. 1, б). Объемная скорость потока воды через реактор составляла от 0,1 до 0,7 м<sup>3</sup>/час, скорость потока воздуха изменялась от 0,1 до 2 м<sup>3</sup>/час.

Разряд создавался между цилиндрическими электродами, которые изолировались друг от друга при помощи диэлектрических барьеров (рис. 1, б). В качестве барьеров использовались кварцевые трубки внешним диаметром 5 мм и толщиной стенки 1 мм. Расстояние между диэлектрическими барьерами составляло 3 мм.

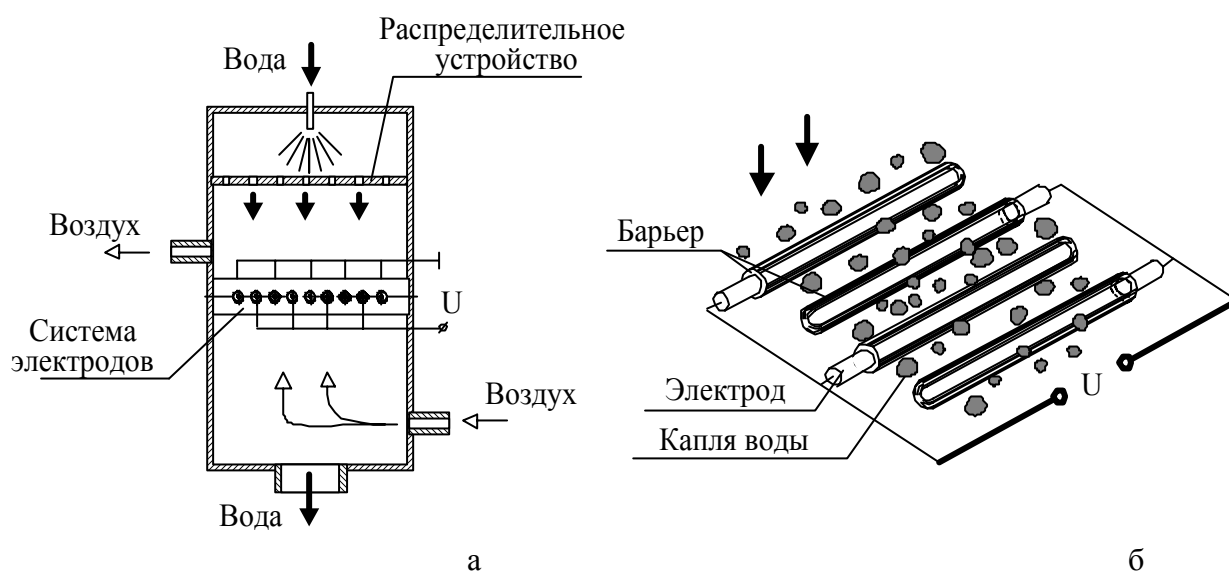


Рис. 1. Реактор (а) и система электродов барьерного разряда в водо-воздушной среде (б). Стрелками показано направление потока воды.

Напряжение подавалось на систему электродов от генератора импульсов. Генератор состоит из силового тиристорного коммутационного блока, импульсного повышающего трансформатора и высоковольтных звеньев магнитной компрессии. Длительность фронта напряжения на выходе генератора 150 нс, общая длительность импульса - от 400 до 800 нс. Амплитуда напряжения 15-30 кВ, частота следования импульсов 0 – 1000 с<sup>-1</sup>.

*Методики измерений.* Для изучения барьерного разряда в водо-воздушной среде были выполнены электрические и оптические исследования, а также измерения концентрации озона. Ток и напряжение разряда регистрировались с помощью емкостного делителя напряжения и токового шунта. По осциллограммам тока и напряжения определялась активная мощность, выделившаяся в межэлектродном промежутке.

В экспериментах получены фотографии свечения и эмиссионные спектры разряда. Для проведения спектральных исследований использовался монохроматор МДР-2 (ЛОМО, Россия). Излучение разряда регистрировалось в частотном режиме, обеспечивая накопление свечения от большого количества импульсов. Для вывода излучения служило окно из кварцевого стекла в стенке реактора. Концентрация озона в воздухе на выходе из реактора измерялась газоанализаторами «Озон-5» (Россия) и «ЕС-2001» (Япония). Содержание озона в воде определялась йодометрическим методом.

*Электрические характеристики разряда.* Типичные осциллограммы разрядного напряжения и тока, приведены на рис.2.

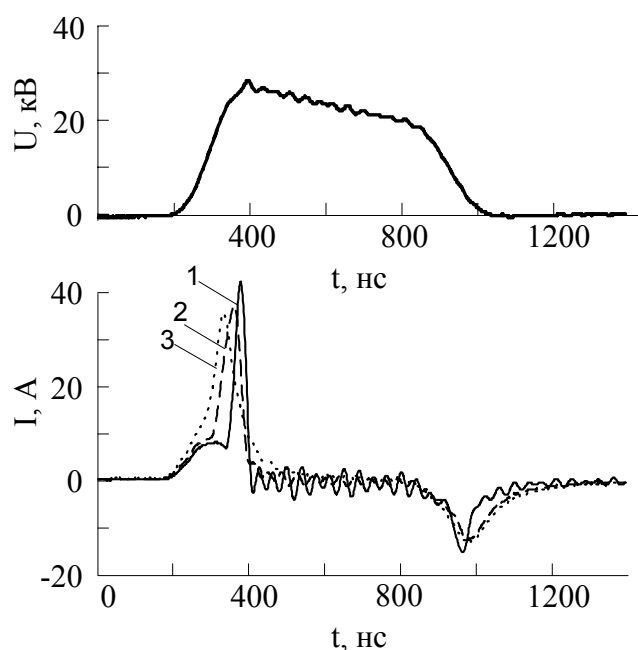


Рис. 2. Осциллограммы тока и напряжения при разных скоростях потока воды 1 – 0,0, 2 – 0,36, 3 – 0,6 м<sup>3</sup> ч<sup>-1</sup>.

Электрические параметры разряда в водо-воздушной среде отличались от соответствующих характеристик в воздухе. Напряжение зажигания разряда снижалось с 25 кВ в воздухе до 14-16 кВ в водо-воздушной среде. При одинаковой амплитуде и форме напряжения на электродах активная энергия, вложенная в разрядный промежуток, увеличилась с 43 мДж/импульс в воздухе с влажностью 25% до 54 мДж/импульс в водо-воздушной среде при скорости потока воды 0,65 м<sup>3</sup>/час. Повышение скорости потока воды во всех случаях вызывало незначительное увеличение энергопотребления, тогда как изменение скорости потока воздуха не оказывало заметного влияния на напряжение зажигания разряда и его энергетические характеристики.

*Оптические характеристики разряда.* Визуально барьерный разряд в водо-воздушной среде представляет собой совокупность отдельных низкоинтенсивных светящихся каналов – микрозарядов (см. фотографии на рис. 3). Плотность

микроразрядов по длине межэлектродного промежутка составляла 3-4 см<sup>-1</sup>. Наиболее яркое свечение разряда наблюдалось в воздухе вблизи капль воды и у поверхности раздела фаз вода-воздух. При замыкании межэлектродного промежутка водой свечение разряда в области перемычки отсутствовало (рис. 3, б).

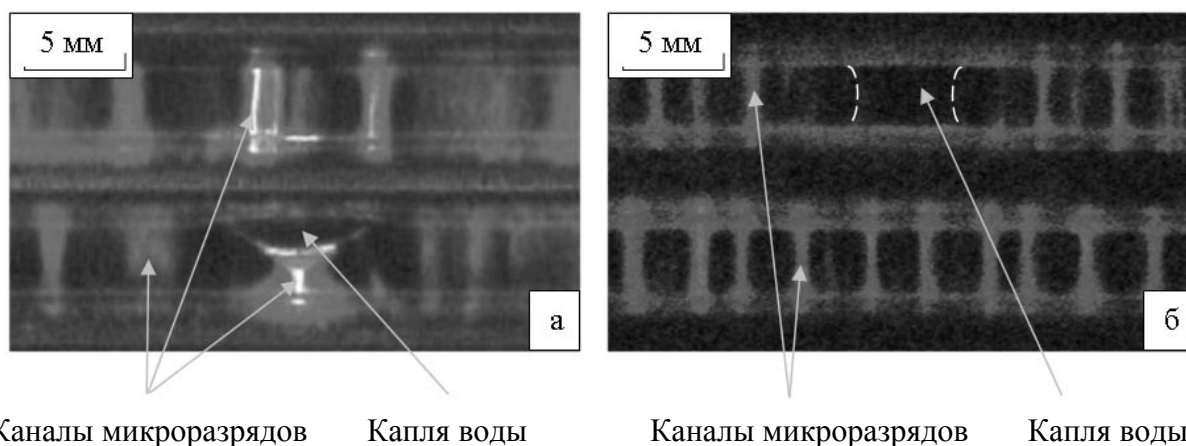


Рис. 3. Фотографии барьерного разряда в воздухе при наличии капль воды (а) локализация разряда вблизи капли и (б) замыкание межэлектродного промежутка капль (отсутствие свечения).

Эмиссионный спектр импульсного барьерного разряда при атмосферном давлении в водо-воздушной среде показан на рис. 4 [10]. Большинство линий спектра сосредоточено в диапазоне длин волн 290-490 нм. Наиболее сильные полосы испускания принадлежат ко второй положительной системе N<sub>2</sub>: переход N<sub>2</sub>(C<sup>3</sup>Π<sub>U</sub>, ν') → N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>, ν''), длины волн 337.1 нм, 380,75 и 400,25 нм. В диапазоне длин волн 292-299 нм и 310-316 нм обнаружены широкие полосы испускания ОН-радикалов (рис. 4).

Увеличение амплитуды приложенного напряжения до значений выше 18 кВ сопровождалось появлением слабой линии иона азота с длиной волны 391.4 нм (переход N<sub>2</sub><sup>+</sup>(B<sup>3</sup>Σ<sub>U</sub>, ν') → N<sub>2</sub><sup>+</sup>(X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν''), первая отрицательная система N<sub>2</sub><sup>+</sup>). Интенсивность этой линии более чем на 2 порядка меньше интенсивности наиболее яркой полосы второй положительной системы N<sub>2</sub> (337.1 нм), которая наблюдалась при более низких напряжениях. При дальнейшем повышении напряжения до 26 кВ в области длин волн 237,0 и 236,3 нм появлялись слабые полосы испускания γ-системы оксида азота (NO).

*Производство озона.* В условиях эксперимента энергозатраты на производство озона в воздухе влажностью 25% составили 10-14 кВт-ч/кг при концентрации озона 5-9 мг/л. При переходе к разряду в водо-воздушной среде концентрация озона в воздухе заметно снижалась до момента установления равномерного потока воды по сечению

электродов (см. рис. 5). Дальнейшее повышение скорости потока воды слабо влияло на концентрацию озона. Энергозатраты на производство озона в водо-воздушной среде в условиях эксперимента составили 40-70 кВт-ч/кг, при этом концентрация озона на выходе установки составляла 1-4 мг/л.

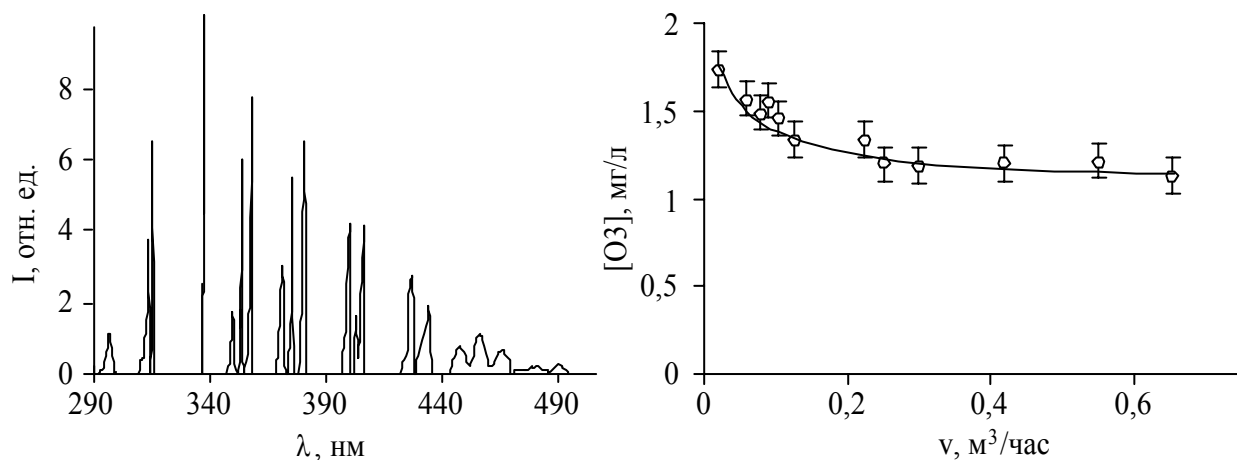


Рис. 4. Эмиссионный спектр барьерного разряда в водо-воздушной среде.

Рис. 5. Зависимость концентрации озона в воздухе после электроразрядной обработки от скорости потока воды (скорость потока воздуха 0.6 м³/час. Активная мощность разряда 50-60 Вт-ч).

Анализ зависимостей напряжения пробоя от длительности высоковольтного импульса (вольт-секундных характеристик) для воздуха и воды в однородном поле и коротких (1-5 мм) промежутках показывает, что при длительности импульса питающего напряжения порядка 1 мкс и менее пробой воздушного промежутка имеет существенно большую вероятность, чем пробой воды. Следовательно, разряд будет развиваться в газовой фазе и на поверхности раздела фаз вода-воздух. Малая длительность импульсов и высокая скорость нарастания напряжения позволяет уменьшить потери, вызванные омической проводимостью находящейся в промежутке воды до значений менее 20% от общей энергии, выделившейся в промежутке.

Анализ процессов на стадии зажигания разряда проведен путем расчёта распределения напряженности электрического поля в разрядном промежутке [11]. Результаты моделирования для системы электродов, использованной в эксперименте, представлены на рис. 6. В расчётах относительная диэлектрическая проницаемость воды и кварцевых диэлектрических барьеров принимались  $\epsilon=81$  и  $\epsilon=4$  соответственно. Благодаря высокому значению  $\epsilon$  воды, напряженность электрического поля в каплях ниже, чем в окружающем воздухе. Рост напряженности поля особенно значителен в случае, когда диаметр капли того же порядка, что и ширина межэлектродного

промежутка. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с фотографиями (рис. 3, а), из которых следует, что свечение «привязывается» к каплям, вблизи которых существует повышенная вероятность зажигания разряда.

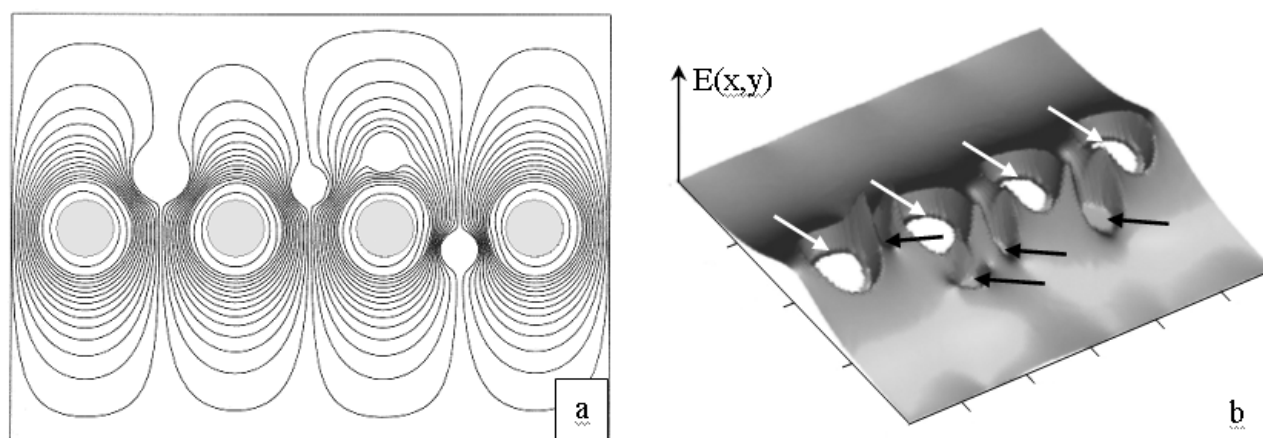


Рис. 6. Эквипотенциальные линии (а) и абсолютные значения напряженности электрического поля (б) при наличии в разрядном промежутке капель воды. Белые стрелки показывают ослабление поля в объеме диэлектрических барьеров, черные – ослабление поля в каплях воды.

Основным преимуществом электроразрядной обработки является использование для очистки воды ряда активных частиц с малым временем жизни. Наиболее реакционно-способной частицей, способной к окислению большинства органических соединений, является гидроксильный радикал (ОН). Концентрация ОН-радикалов в каналах микроразрядов имеет порядок  $10^{14}$ - $10^{15}$   $\text{см}^{-3}$  [12, 13], что сравнимо по порядку величины с концентрацией атомарного кислорода [2].

Известно, что при повышении влажности воздуха скорость образования озона снижается [1]. Исследования авторов [12] показывают, что основной причиной уменьшения производства озона во влажном воздухе является реакция образующегося в разряде атомарного кислорода и паров воды с образованием гидроксильных радикалов. Образование этих частиц нежелательно в процессах традиционного озонирования, однако является существенным преимуществом разряда в водо-воздушной среде.

## 2. Опыт практического применения

Рассмотренный метод очистки воды был использован при создании водоочистного комплекса «Импульс», структурная схема которого представлена на рис. 7 [9]. Технологическая схема установки включает в себя предварительную аэрацию для окисления легкоокисляемых примесей и удаления растворенных в воде газов,

электроразрядную обработку и последующее фильтрование обработанной воды.

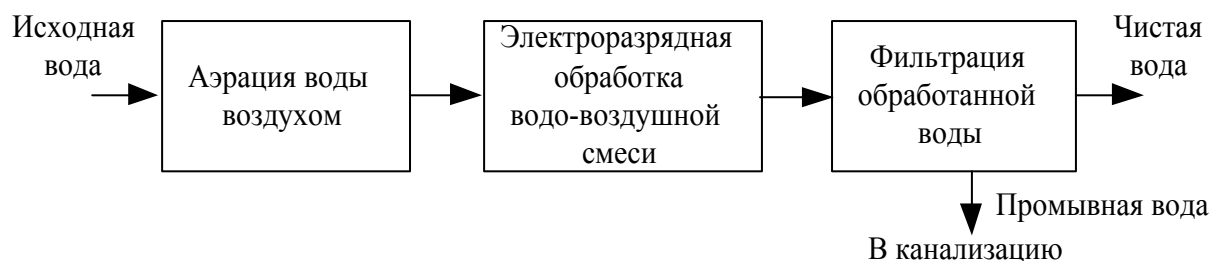


Рис. 7. Схема обработки воды в установке «Импульс».

Водоочистной комплекс «Импульс» позволяет эффективно производить обеззараживание и очистку воды из подземных источников до питьевого стандарта от традиционных загрязнителей (железо и марганец), органических соединений (фенол, формальдегид, нефтепродукты и т.д.), а также значительно улучшать органолептические показатели очищенной воды.

На сегодняшний день в эксплуатации находятся более 50 водоочистных комплексов «Импульс» производительностью от 2,5 до 200 м<sup>3</sup>/час. Комплексы установлены на предприятиях Кемеровской и Томской областей, Алтайского края, Ханты-Мансийского и Ямало-Ненецкого автономных округов. Воды перечисленных регионов характеризуются повышенным содержанием железа (от 2 до 18 мг/л), марганца (от 0,1 до 1,5 мг/л), гуминовых соединений (от 0 до 11 мг/л), других органических веществ, аммиака, сероводорода, метана. Опыт практической эксплуатации установок электроразрядной обработки воды показывает, что в тех случаях, когда содержание гуминовых соединений не превышает 3 мг/л, легко получить питьевую воду, соответствующую нормативным требованиям, при этом энергозатраты, как правило, не превышают 40-50 Вт·ч/м<sup>3</sup>. Наибольшую сложность представляет очистка воды с высоким содержанием гуминовых соединений. Однако и в этом случае удается добиться приемлемых результатов путем повторной обработки и повышения энергозатрат в 2-3 раза.

## Заключение

Барьерный разряд в водо-воздушной среде существует в виде отдельных микрозарядов, равномерно заполняющих межэлектродный промежуток. Возбуждение разряда импульсами напряжения длительностью менее 1 мкс и скоростью нарастания порядка 150-200 кВ/мкс позволяет уменьшить потери проводимости и осуществить разряд в газовой фазе вблизи поверхности капель воды.

Эффективность генерации озона в водо-воздушной среде ниже, чем в сухом воздухе, что обусловлено существованием альтернативного канала расходования энергии – генерацией гидроксильного радикала (ОН), являющегося одним из самых сильных известных окислителей, а также других короткоживущих частиц, способных участвовать в реакциях с примесями в воде. Перевод этих частиц из газовой в жидкую фазу возможен при создании разряда вблизи, и на поверхности воды, а также путем интенсификации массообменных процессов, что требует дополнительных исследований.

Импульсный барьерный разряд в водо-воздушной среде использован в основе системы очистки воды «Импульс», которая обеспечивает высокую эффективность очистки воды от минеральных и органических примесей. В настоящее время успешно эксплуатируется более 50 установок электроразрядной обработки воды.

### **Литература**

1. Самойлович В.И., Гибалов К.В., Козлов В.К. Физическая химия барьерного разряда. – М.: Изд-во МГУ, 1989, 176 с.
2. Eliasson B., Kogelschatz U. // IEEE Trans. on Plasma Science, 1991, vol. 19, No. 6, pp.1063 – 1077.
3. Горячев В.Л., Рутберг Ф.Г., Федюкович В.Н. // Известия академии наук: энергетика, 1998, №1, с. 40 – 55.
4. Malik M., Gaffar A., Malik S. //Plasma Sources Sci. Technol., 2001, No.10, pp.82 – 91.
5. Бугаенко Л.Т., Калинина Т.А., Ковалев Г.В., Сизиков А.М. // Химия высоких энергий, 2003, т. 37, №5, с. 397 – 398.
6. Hoesben W. F. L. M., van Veldhuizen E. M., Rutgers W. R., Kroesen G. M. W. // J. Phys. D: Appl. Phys., 1999, vol. 32, No. 24, pp. 133 – 137.
7. Аристова Н.А, Пискарев И.М. // Журнал прикладной химии, 2002, т. 75, №1. с.86 – 89.
8. Патент 2136600 РФ. МКИ6 C02F 1/46, 7/00. / С.Г. Боев, В.М. Муратов, Н.П. Поляков, Н.А. Яворовский // Заяв. 16.12.97; Оpubл. 10.09.99. Бюл. №25. – 4 с.
9. Яворовский Н.А., Соколов В.Д., Сколубович Ю.Л., ли И.С. // ВСТ, 2000, №1, с. 12 – 14.
10. Корнев Я.И. Яворовский Н.А., Иванов Г.Ф., Савельев Г.Г., Шаманская Т.В. // Известия ТПУ, 2003, Т.306, №5, с.78 – 82.
11. Исаев Ю.Н., Корнев Я.И., Ушаков В.Я., Хаскельберг М.Б., Яворовский Н.А. // Известия высших учебных заведений. Физика, 2004, Т.47, №10, С.89 – 96.
12. Ono, R., Oda T. // J. Electrostatics, 2002, vol. 55, No.3-4, pp. 333 – 342.
13. Hilbert, C., Gaurand I., Motret O., Pouvesie J.M. // J. Appl. Physics, 1999, vol. 85, No. 10, pp. 7070 – 7075.