

На правах рукописи

КОРНЕВ ЯКОВ ИВАНОВИЧ

**ОБРАБОТКА ВОДЫ ИМПУЛЬСНЫМИ РАЗРЯДАМИ В
ВОДО-ВОЗДУШНОМ ПОТОКЕ**

Специальность 05.14.12 - Техника высоких напряжений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск 2005

Работа выполнена в НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ
Ушаков Василий Яковлевич

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор
Усов Юрий Петрович

Кандидат технических наук, доцент
Дзюба Владимир Васильевич

Ведущая организация: НИИ ядерной физики Московского государственного университета

Защита состоится 27 декабря 2005 г. в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета К 212.269.02 Томского политехнического университета.

Адрес: 634050, г.Томск, пр. Ленина-2а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан 25 ноября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

К 212.269.02 кандидат технических наук, доцент

М.А. Соловьев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Тема: Обработка воды импульсными разрядами в водо-воздушном потоке

Актуальность темы

Неудовлетворительное качество поверхностных и подземных вод и растущие требования к качеству питьевой воды обуславливают значительную потребность в локальных системах водоочистки малой и средней производительности (1-100 м³/час), которые были бы эффективны, просты в эксплуатации и не создавали бы вторичного загрязнения воды, вызванного добавлением химических реагентов.

Среди экологически чистых водоочистных технологий широкое распространение получило озонирование. Озон является сильным окислителем, который в промышленных масштабах производится из воздуха или кислорода с помощью электрического барьерного разряда. Современные генераторы озона представляют собой сложные устройства, энергопотребление и габариты которых могут быть весьма значительны.

В электрическом разряде возможно образование химически-активных частиц с более высокой, чем у озона, реакционной способностью, таких, как гидроксильный радикал (ОН) и атомарный кислород (О). Эти частицы имеют малое время жизни и могут быть эффективно использованы только при непосредственном контакте плазмы электрического разряда и обрабатываемой воды. Высокая скорость реакций активных частиц с растворенными в воде примесями позволяет упростить конструкцию систем обработки воды и расширить диапазон удаляемых загрязнений. Появляется возможность разложить органические вещества вплоть до минерализации (образования углекислого газа и воды), что не может быть достигнуто в процессе озонирования.

В НИИ высоких напряжений при ТПУ в течение ряда лет изучаются возможности применения импульсного барьерного разряда в двухфазном водо-воздушном потоке для очистки питьевых и сточных вод. Несмотря на многолетний научный интерес к электрическим разрядам в различных средах, природа активации физико-химических процессов электрическим разрядом в водо-воздушном потоке, в литературе практически не отражена. Отсутствие необходимых материалов не позволяет целенаправленно совершенствовать электроразрядную технологию в направлении повышения эффективности и расширения диапазона удаляемых примесей.

Цель работы: изучение физико-химических и энергетических процессов, сопровождающих разряд в водо-воздушном потоке для оптимизации систем электроразрядной обработки воды.

Задачи исследований:

1. Изучить влияние параметров водо-воздушного потока на напряжение зажигания импульсного барьерного разряда и его локализацию в межэлектродном промежутке.
2. Изучить энергетические характеристики разряда. Определить влияние условий электроразрядной обработки на потери энергии в водо-воздушной среде.
3. Идентифицировать образующиеся активные частицы и исследовать процесс генерации озона разрядом в водо-воздушной среде. Выявить факторы, определяющие эффективность генерации активных частиц.
4. Исследовать возможность применения импульсного разряда в водо-воздушном потоке для удаления растворенных в воде *органических веществ*.

Работа проводилась в рамках госбюджетной темы НИИ высоких напряжений «Исследование природы активации физико-химических процессов и веществ в импульсном электрическом разряде», номер государственной регистрации 01.20.03.07760, а также по проектам программы «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники»: «Усовершенствование электроразрядной технологии в комплексах очистки воды и стоков» (2000), «Расширение границ применения электроразрядной технологии очистки воды» (2001), «Повышение конкурентоспособности установок электроразрядной технологии очистки воды» (2002). В 2004 г. работа велась по проекту «Подготовка водоочистного комплекса «Импульс» к серийному производству» в рамках НТП «Инновационная деятельность высшей школы».

Научная новизна

1. Установлено, что основным фактором, обуславливающим очистку воды импульсным барьерным разрядом в водо-воздушном потоке, являются производимые разрядом окислители - гидроксильные радикалы (ОН), атомарный кислород (О), а также, в меньшей степени, озон (О₃). Гидроксильные радикалы в электронно-возбужденном состоянии $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ обнаружены в плазме разряда методом эмиссионной спектроскопии. Концентрация ОН-радикалов линейно возрастает с повышением энергии разряда, частоты и амплитуды импульсов напряжения.
2. Показано, что импульсный барьерный разряд в водо-воздушной среде зажигается преимущественно вблизи поверхности капель воды, что повышает эффек-

тивность воздействия короткоживущих активных частиц на воду. Разряд существует в виде отдельных микроразрядов, линейная плотность которых составляет $3-5 \text{ см}^{-1}$. Замыкание межэлектродного промежутка каплями приводит к снижению напряженности электрического поля и погасанию разряда в области «перемычки». Экспериментально определены условия отсутствия замыканий межэлектродного промежутка.

3. Показано, что доля активной мощности разряда, рассеиваемая в каплях воды и влажном воздухе, в оптимальном режиме не превышает 15% от полного энерговыделения в разрядном промежутке. Определены параметры, оказывающие наибольшее влияние на потери энергии в водо-воздушной среде.

4. Выход азотсодержащих продуктов разряда в водо-воздушной среде составляет $0,6-0,8 \text{ г/кВт}\cdot\text{ч}$. Установлено граничное значение средней напряженности поля ($U/d=8,5\pm0,5 \text{ кВ/мм}$), превышение которого приводит к росту концентрации нитрат-ионов в обработанной воде и появлению полос испускания оксида азота (NO) в спектре разряда.

5. Доказана высокая эффективность импульсного барьерного разряда в водо-воздушной среде при очистке воды от растворенных органических веществ: фенола и трихлорэтилена.

Практическая ценность работы

Полученные результаты позволяют:

- 1) выбрать оптимальные технологические параметры обработки воды импульсным барьерным разрядом в водо-воздушном потоке;
- 2) адаптировать электроразрядную технологию к очистке воды от растворенных органических примесей;
- 3) наметить пути дальнейшего совершенствования водоочистных установок на основе импульсного барьерного разряда в водо-воздушной среде.

Результаты работы использованы при внедрении технологии электроразрядной обработки воды в составе водоочистного комплекса «Импульс» и позволили повысить эффективность очистки воды в среднем на 25-30%.

Защищаемые положения

- Импульсный барьерный разряд в водо-воздушной среде зажигается в воздухе и горит вблизи поверхности капель воды. Это обуславливает, с одной стороны, сравнительно низкое рабочее напряжение и, с другой стороны, высокую эффективность воздействия продуктов разряда на обрабатываемую воду.

- Основу механизма очистки воды разрядом в водо-воздушном потоке составляют реакции примесей с короткоживущими активными частицами (радикалами ОН и атомарным кислородом), производимыми непосредственно в рабочей зоне реактора.
- Импульсный барьерный разряд в водо-воздушной среде является эффективным «инструментом» разложения органических примесей.
- Оптимальные параметры импульсного разряда в водо-воздушной среде, могут быть обеспечены относительно простыми техническими приемами. Их эффективность подтверждается опытом эксплуатации модернизированного водоочистного комплекса «Импульс».

Апробация работы

По результатам работы опубликовано 17 работ, в том числе 3 статьи в центральной печати. Работа докладывалась на I Международном конгрессе «Экватек-2000» (Москва, 2000 г.), IV Международном симпозиуме CORUS (Ульсан, Корея, 2000 г.), Международной научно-практической конференции «Хозяйственно-питьевая и сточная воды: проблемы очистки и использования» (Пенза, 2000 г.), I International conference on pulsed power applications (Gelsenkirchen, Germany, 2001), VI Международном симпозиуме «Чистая вода России-2001» (Екатеринбург, 2001 г.), Международной конференции «Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность» (Кемерово, 2002 г.), V Международном симпозиуме CORUS (Ульсан, Корея, 2003 г.), II European pulsed power symposium (Hamburg, Germany, 2004 г.), IV Международном конгрессе «Экватек-2004» (Москва, 2004 г.), I Всероссийской конференции «Озон и другие экологически чистые окислители» (Москва, 2005 г.).

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. В работе 158 страниц, включая, 77 рисунков, 5 таблиц и список литературы (127 наименований).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертации обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, изложена научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе приведен обзор литературы, касающийся современного состояния исследований в области инициирования физико-химических процессов очистки воды с помощью электрических разрядов.

Начальный этап исследований электроразрядной обработки воды связан с применением искрового разряда в воде, основным недостатком которого является локальный характер энерговыведения. Энергия источника питания вкладывается в формирование высокопроводящего канала, тогда как большая часть воды, находящейся в межэлектродном промежутке, остается необработанной. Образующиеся ударные волны снижают ресурс работы элементов разрядной камеры.

Более перспективно использование разрядов с малой плотностью тока. Энергия в таких разрядах преимущественно вкладывается в возбуждение и диссоциацию молекул среды и основное воздействие на растворенные в воде примеси оказывают образующиеся химически-активные частицы: радикалы и ионы (O , $O^{\cdot-}$, H , OH , HO_2 и др.). Относительно высокой эффективностью отличаются установки на основе стримерного коронного разряда в газе (воздухе или кислороде) над поверхностью воды. При этом контакт плазмы разряда и обрабатываемой воды осуществляется по поверхности жидкости, которая используется в качестве одного из электродов.

Эффективность обработки воды с помощью электрического разряда может быть повышена путем обеспечения контакта обрабатываемой воды и плазмы разряда не только на поверхности электродов, но и во всем объеме межэлектродного промежутка. На основе этого подхода в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете создано устройство для очистки воды на основе импульсного барьерного разряда в водо-воздушном потоке. Вода диспергируется в воздухе на капли, которые подвергаются воздействию разряда.

В литературе практически отсутствуют данные по характеристикам импульсного барьерного разряда в водо-воздушной среде. Факторы, определяющие эффективность воздействия разряда, исследованы недостаточно. Известные работы не позволяют обоснованно проводить усовершенствование технологии и выбор оптимальных параметров электроразрядной обработки. На основе анализа, проведенного в главе 1, сформулированы цели и задачи работы, представленные выше.

Во второй главе рассмотрены установки и методики измерения, использованные при проведении экспериментов. Воздействие импульсного барьерного разряда на водо-воздушный поток осуществлялось в реакторе прямоугольного сечения, выполненном из нержавеющей стали (рис. 1,а). Вода поступала в верхнюю часть реактора и диспергировалась на капли, которые свободно падали на систему чередующихся высоковольтных и заземленных стержневых электродов (рис. 1,б). Электроды изолировались друг от друга при помощи диэлектрических барьеров, в качестве которых применялись трубки из кварцевого стекла внешним диаметром 5 мм и толщиной стенки 1 мм. Расстояние между изолированными электродами изменялось в диапазоне $d=1-5$ мм (рис. 1,б). Диаметр капель варьировался в диапазоне $D_K=1-5$ мм. В большинстве экспериментов использовалась водопроводная вода с проводимостью $\gamma=300-350$ мкСм/см. Для приготовления растворов различной проводимости использовались дистиллированная вода и химически чистый хлорид калия (KCl). Температура воды составляла $18\pm 2^\circ\text{C}$.

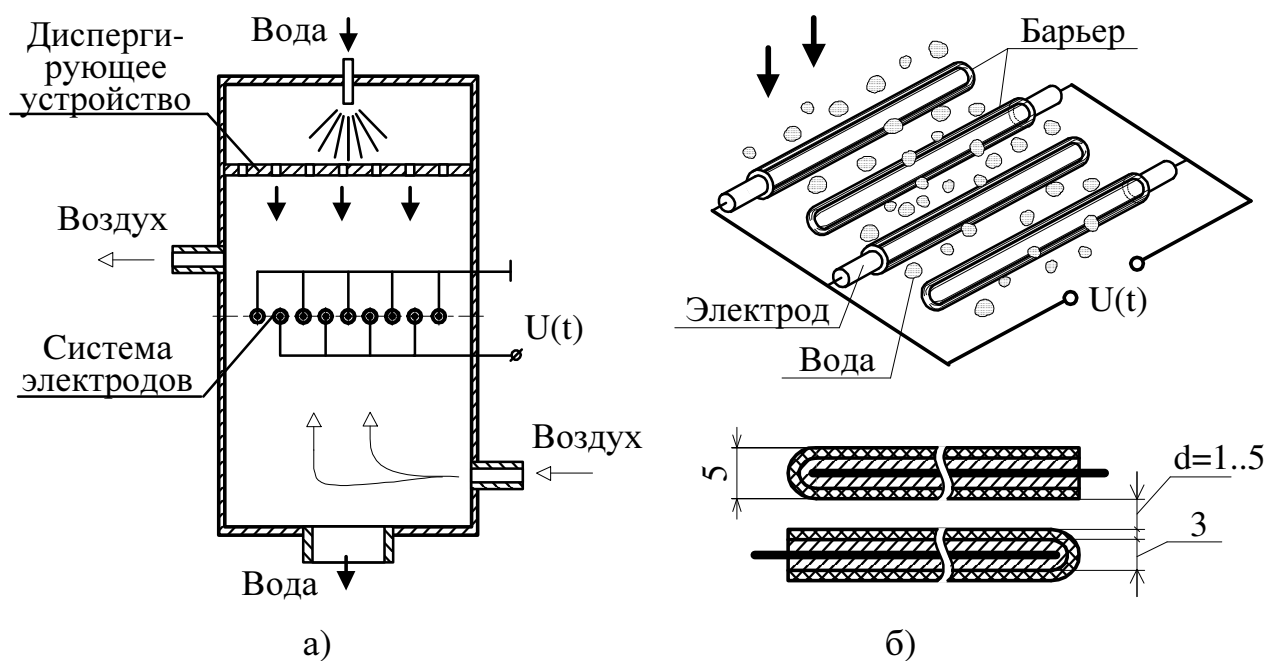


Рис. 1. Реактор (а) и система электродов электроразрядной обработки воды (б)

Для возбуждения разряда использовался магнитотиристорный генератор импульсов, на выходе которого формировались импульсы напряжения длительностью по основанию $t_H=300-2500$ нс и временем нарастания/спада $t_\phi=120-350$ нс. Амплитуда напряжения U изменялась от 5 до 30 кВ. Максимальная энергия импульса составляла $W=0,5$ Дж. Частота следования импульсов регулировалась в

диапазоне $f=50-1100 \text{ с}^{-1}$. Конструкция генератора позволяла формировать на электродах импульсы различной формы (рис. 2).

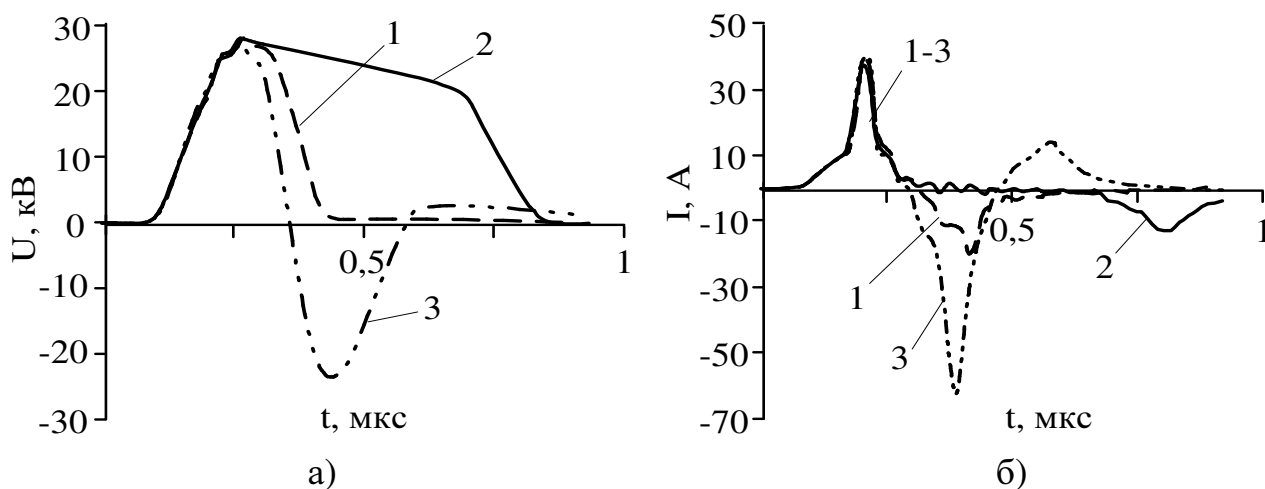


Рис. 2. Осциллограммы напряжения (а) и тока (б). 1, 2 – трапецеидальные импульсы с разной длительностью плоской вершины, 3 – колебательный импульс

В исследованиях были использованы следующие измерительные методики: осциллографирование тока и напряжения, эмиссионная спектроскопия, фотографирование свечения разряда, оптический (спектральный) метод анализа озона в газовой фазе, химические методы измерения концентрации растворенных в воде озона, нитрит- и нитрат-ионов, хроматография для анализа растворенных в воде органических веществ.

Третья глава посвящена исследованию зажигания разряда в водо-воздушной среде и его энергетических характеристик.

Изучение характеристик водо-воздушного потока показывает, что влажность воздуха в реакторе во всех случаях близка к 100%. На фотографиях потока над электродами наблюдались преимущественно капли сферической формы. При прохождении через систему электродов характер потока существенно изменялся. Капли попадали в межэлектродный промежуток, деформировались и дробились в результате столкновения с электродами, а также стекали по электродам в виде тонких пленок.

Напряжение зажигания разряда (U_0) задает нижнюю границу амплитуды импульсов напряжения и опосредованно определяет эффективность использования энергии источника питания. Напряжение зажигания снижалось с увеличением объемной скорости потока воды. На рис. 3 результаты представлены в виде зависимости U_0 от средней скорости потока $\omega=v/S$, где v – объемная скорость воды, S –

площадь сечения реактора. В воздухе и при малых скоростях потока воды значения U_0 для однополярных и двуполярных импульсов напряжения различались на 30-45% (рис. 3). Известно, что напряжение зажигания газового барьерного разряда в частотном режиме зависит от знака зарядов, накопленных на поверхности диэлектрических барьеров в предыдущем периоде питающего напряжения. Электрическое поле поверхностных зарядов складывается с внешним полем, вызывая изменение U_0 в зависимости от полярности напряжения в предыдущий период горения разряда. В водо-воздушном потоке поверхностные заряды теряются из-за утечек через омическое сопротивление капель воды во время паузы напряжения, и влияние формы импульсов на U_0 практически исчезает.

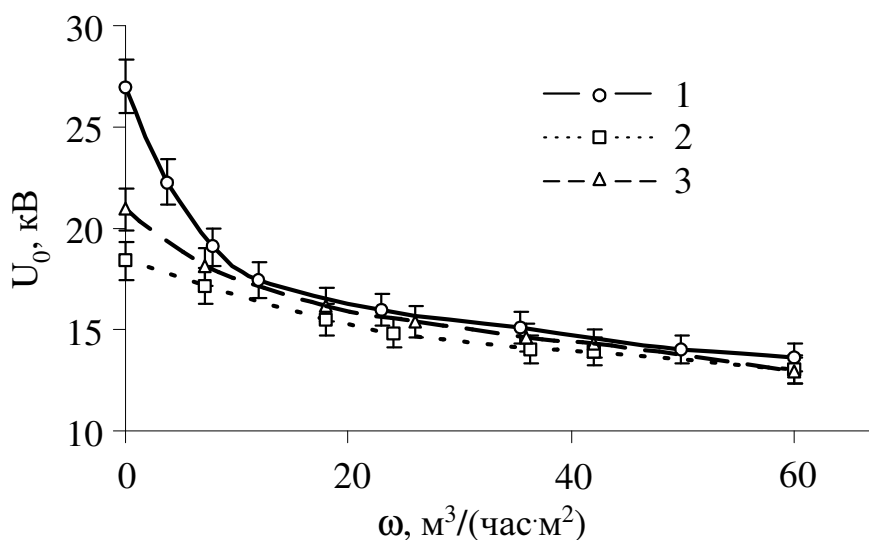


Рис. 3. Зависимость напряжения зажигания разряда от средней скорости потока воды для трапецеидальных (1) и колебательных (2) импульсов с частотой следования $f=500 \text{ с}^{-1}$, и одиночных трапецеидальных импульсов (3)

Импульсный барьерный разряд в водо-воздушном потоке развивается в виде большого количества низкоинтенсивных каналов (микроразрядов), плотность которых по длине промежутка составляет $3-5 \text{ см}^{-1}$. Известно, что положение разрядных каналов относительно находящихся в промежутке капель воды влияет на эффективность воздействия разряда на содержащиеся в воде примеси. Локализация разряда в межэлектродном промежутке изучалась путем расчётов электрического поля в рабочей зоне реактора, а также экспериментально, с помощью фотографирования. Расчёт электрического поля выполнен с помощью двумерного численного моделирования методом интегральных уравнений. Рассматривался случай, ко-

гда напряжение на электродах ниже напряжения зажигания разряда и накопления пространственных зарядов не происходит.

Высокая относительная диэлектрическая проницаемость воды вызывает рост напряженности электрического поля в воздухе вблизи капель (рис. 4), что создает благоприятные условия для зажигания разряда в этой области пространства. Экспериментальные исследования показывают, что наиболее яркое свечение разряда наблюдается вблизи поверхности капель воды (рис. 5,а). При этом вероятность процессов с участием короткоживущих частиц существенно повышается.

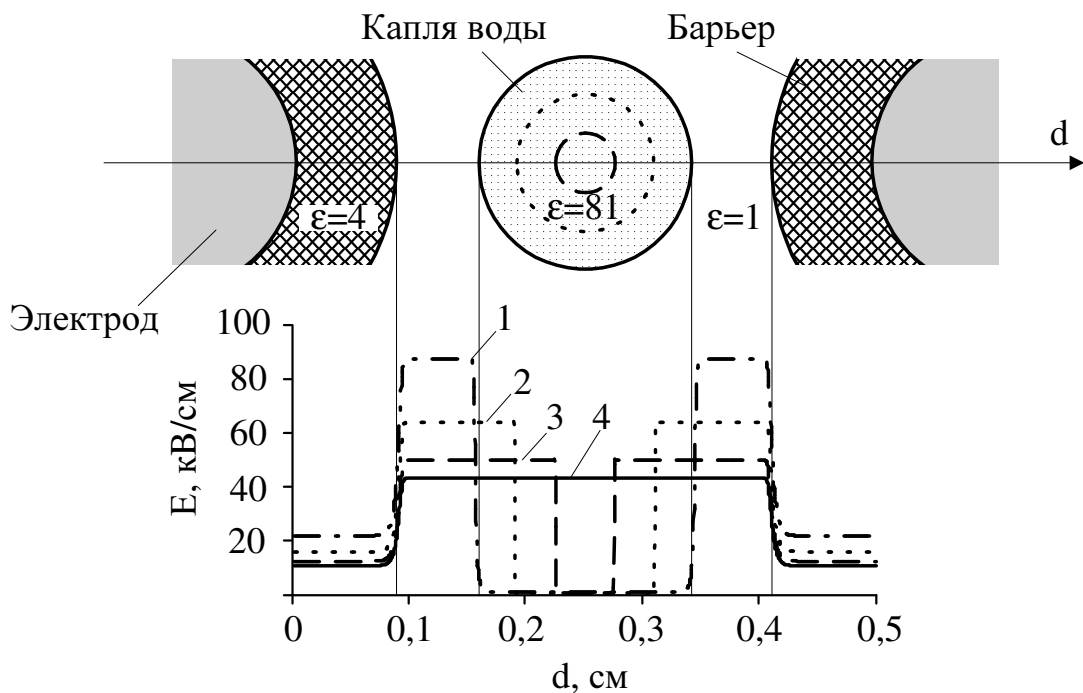


Рис. 4. Распределение напряжённости электрического поля в межэлектродном промежутке при изменении диаметра капли воды 1 – 2 мм; 2 – 1,2 мм; 3 – 0,5 мм; 4 – вода в промежутке отсутствует

При замыкании межэлектродного промежутка водой напряженность электрического поля в объеме и на поверхности «перемычки» снижается до значений менее 1,5 кВ/см, что ниже напряженности зажигания разряда. Экспериментально в области «перемычек» свечения разряда не наблюдалось (рис 5,б). Для того, чтобы избежать замыканий разрядного промежутка водой необходимо обеспечить межэлектродное расстояние не менее 2 мм, при этом средний диаметр капель не должен превышать межэлектродного расстояния ($D_K/d < 1$).

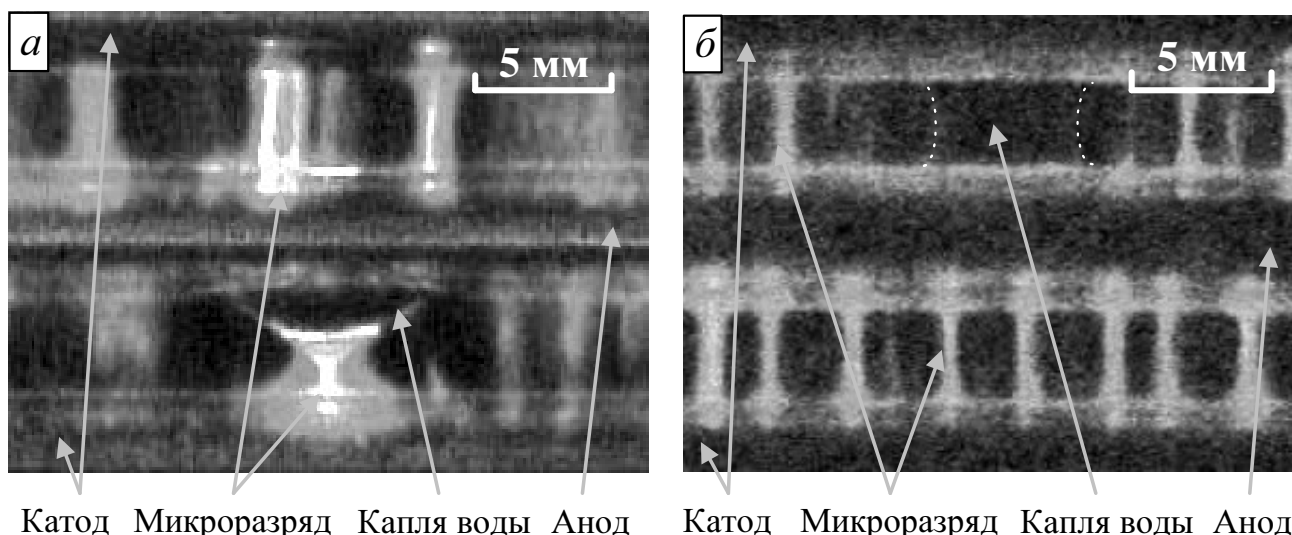


Рис. 5. Фотографии барьерного разряда в водо-воздушном потоке: локализация свечения разряда (а) и замыкание воздушного промежутка каплями воды (б)

Энерговыведение в реакторе рассчитывалось с использованием осциллограмм тока и напряжения в соответствии с выражением:

$$W = \int_0^{t_H} u(t) \cdot i(t) \cdot dt .$$

Для составления баланса энергии в рабочей зоне реактора необходимо выделить из общих энергозатрат часть энергии, теряемую за счёт токов проводимости, в водо-воздушной среде. Определение величины потерь в различных условиях эксперимента выполнено при амплитуде импульсов напряжения 6-10 кВ. В этом случае разряд не зажигается, и активная составляющая энергии, выделяющейся в разрядном промежутке, обусловлена потерями в воде. Рост потерь наблюдался при увеличении проводимости и объемной скорости потока воды, а также при уменьшении межэлектродного расстояния до 1 мм. Потери в водо-воздушной среде существенно возрастали с увеличением длительности импульса напряжения. Для водопроводной воды с начальной проводимостью $\gamma=345$ мкСм/см потери возросли с 0,32 мДж при длительности трапецеидального импульса $t_H=310$ нс ($t_\phi=120$ нс) до 1,7 мДж при $t_H=2,2$ мкс ($t_\phi=340$ нс).

При напряжении на электродах выше U_0 энергия, выделившаяся в реакторе, содержит две составляющие: энерговыведение в каналах разряда и потери в водо-воздушной среде. Определение потерь в этом случае проводилось с использованием эквивалентной схемы замещения разрядного блока (рис. 6,а). При отсутствии разряда схема замещения состоит из емкостей диэлектрических барьеров C_B и

воздушного промежутка C_{Π} , а также активного сопротивления водо-воздушной среды R_{Π} . Определение C_{Π} и R_{Π} в различных условиях водо-воздушного потока выполнено с использованием экспериментально полученных осциллограмм тока и напряжения при отсутствии разряда ($U=6-10$ кВ). При напряжении выше U_0 схема замещения должна быть дополнена нелинейным сопротивлением, отражающим изменение проводимости в каналах разряда. В соответствии с развитой в литературе электрической теорией газового барьерного разряда, напряжение на разрядном промежутке на время горения разряда принимается постоянным и равным напряжению в момент зажигания, что отображается на эквивалентной схеме с помощью источника ЭДС (E_0).

На рис. 6,б представлены зависимости полного энергоснабжения в реакторе и потерь в воде от проводимости и скорости потока воды (потери в воде рассчитаны с помощью эквивалентной схемы замещения, полное энергоснабжение определено из экспериментальных данных). В оптимальном режиме, при длительности импульса 300-800 нс, межэлектродном расстоянии 2-5 мм, средней скорости потока воды 20-100 м³/(час·м²), проводимости воды 0-400 мкСм/см доля потерь не превышала 15% от энергоснабжения в реакторе.

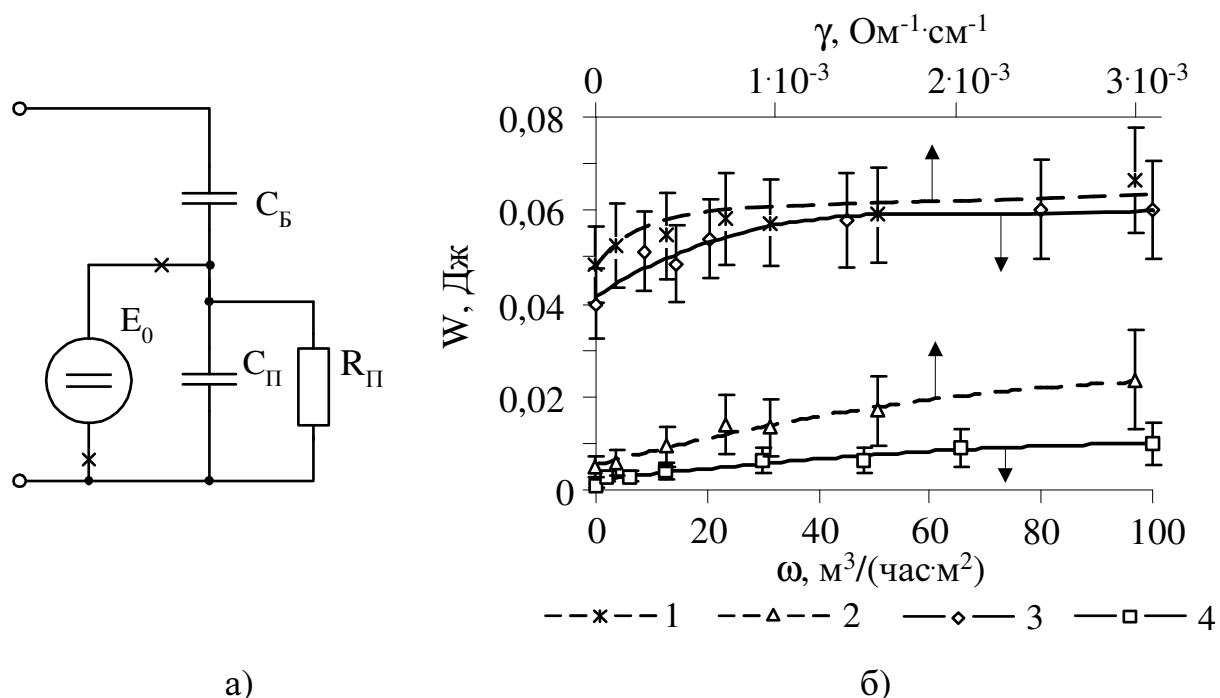


Рис. 6. Эквивалентная схема замещения разрядного блока (а); зависимость энергоснабжения в реакторе от средней скорости потока воды и проводимости воды (б). 1,3—общее энергоснабжение в реакторе; 2,4 — потери в воде

Четвертая глава посвящена изучению основных продуктов, генерируемых разрядом в водо-воздушной среде, которые оказывают воздействие на содержащиеся в воде примеси. Для идентификации производимых в разряде активных частиц с малым временем жизни был использован *метод эмиссионной спектроскопии*. Эмиссионный спектр импульсного барьерного разряда в водо-воздушной среде в области длин волн $\lambda=290-450$ нм представлен на рис. 7. Наиболее интенсивные линии в спектре разряда обусловлены излучением электронно-возбужденных молекул азота второй положительной системы, переход $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$.

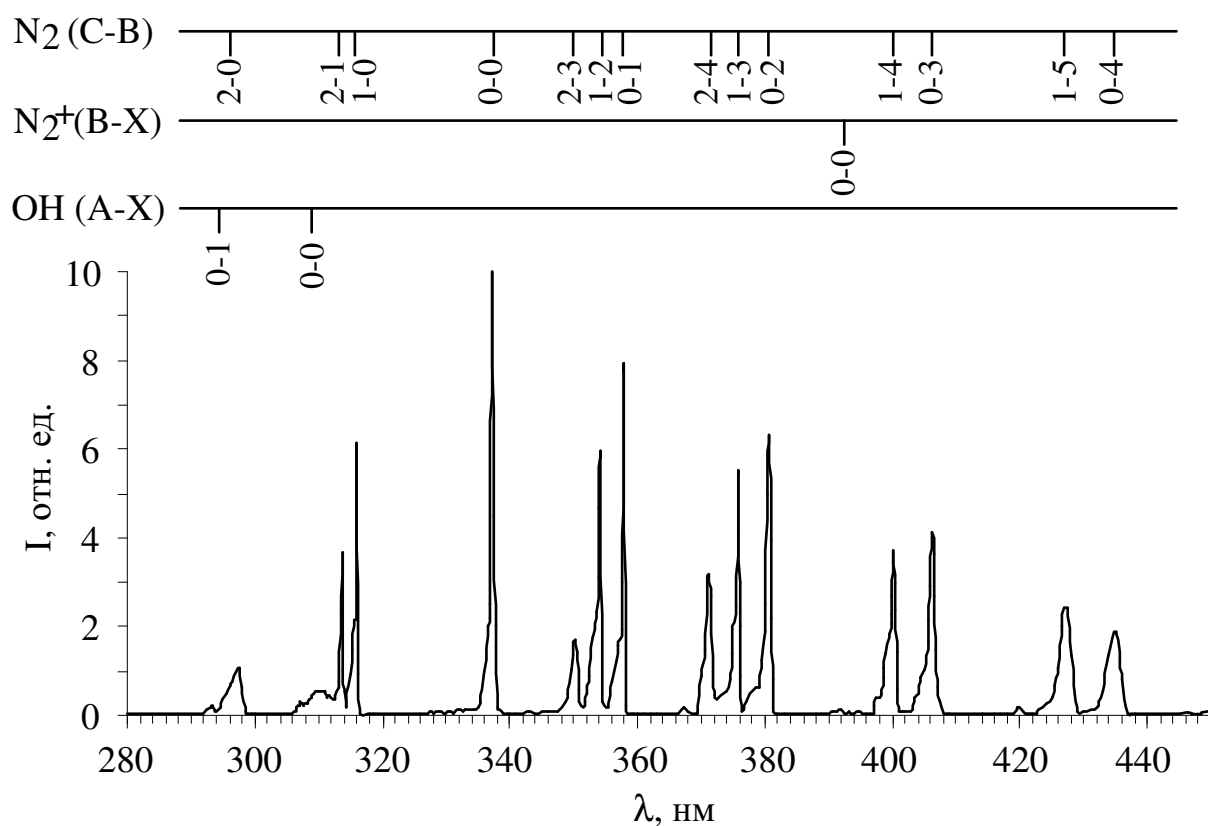


Рис. 7. Эмиссионный спектр барьерного разряда в водо-воздушной среде

В области 300-320 нм наблюдаются полосы, принадлежащие ОН-радикалам в нижнем электронно-возбужденном состоянии $OH(A^2\Sigma^+)$ (рис. 8,а). Интенсивность в полосе 310,8 нм $OH(A^2\Sigma^+) \rightarrow OH(X^2\Pi)$ линейно растет с повышением амплитуды напряжения и частоты следования импульсов (зависимость от напряжения представлена на рис. 8,б).

Озон является одной из активных частиц, участвующих в процессе окисления примесей, и может быть относительно легко определен в газе и воде на выходе

установки. Максимальная концентрация озона в газовой фазе составила 1,5-2 мг/л. Концентрация растворенного в воде озона не превышала 0,1-0,2 мг/л.

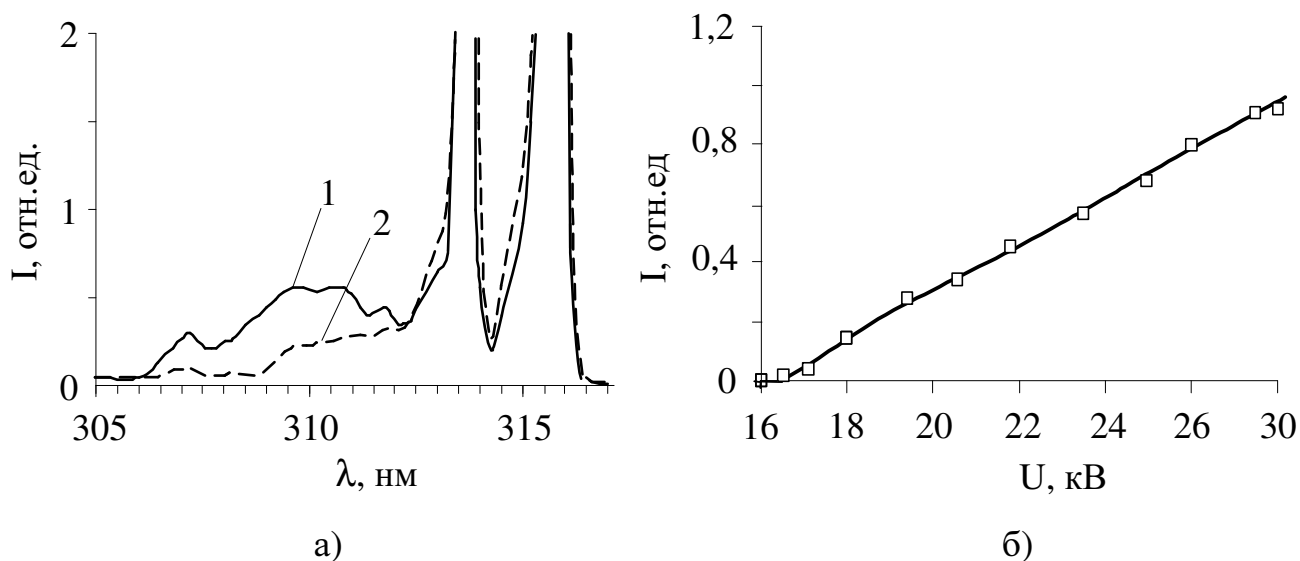


Рис. 8. Интенсивность свечения разряда в области 305-320 нм: 1 – в водовоздушной среде, 2 – в воздухе влажностью 10% (а). Зависимость интенсивности свечения в полосе ОН ($\lambda=310,8$ нм) от напряжения на электродах при $d=3$ мм (б)

Наибольшая эффективность генерации озона наблюдалась при следующих параметрах: амплитуда напряжения 18-27 кВ, частота следования импульсов 100-500 с^{-1} , межэлектродное расстояние 2-3 мм, проводимость воды 0-400 мкСм/см. Производство озона при использовании импульсов колебательной формы в 1,5-2 раза эффективнее, чем для однополярных импульсов любого вида, предположительно, за счёт высокой скорости падения напряжения и существования интенсивного разряда на срезе импульса. Затраты энергии на производство озона в оптимальном режиме составляют 40-70 кВт·ч/кг, что в 2-5 раз выше, чем энергозатраты в промышленных генераторах озона.

Разряд в воздухе приводит к генерации оксидов азота, которые при растворении в воде образуют азотную (HNO_3) и азотистую (HNO_2) кислоты, вызывая нежелательное повышение концентрации ионов NO_2^- , NO_3^- . Измерение концентрации нитрат-ионов в обработанной разрядом воде показало, что выход ионов NO_3^- составляет 0,6-0,8 г/кВт·ч. Наибольшее влияние на производство азотсодержащих частиц оказывает амплитуда импульсов напряжения. Рост выхода нитрат-ионов с 0,6 до 1,0-1,4 г/кВт·ч наблюдался при повышении средней напряженности поля U/d до $8,5 \pm 0,5$ кВ/мм, что сопровождалось появлением в спектре разряда слабых

полос γ -системы оксида азота $\text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+) \rightarrow \text{NO}(\text{X}^2\Pi)$ $\lambda=236,3$ и $237,0$ нм, (рис. 9). При этом «привязка» разряда к определенным точкам межэлектродного промежутка становится более выраженной (новые каналы возникают в следах предыдущих микроразрядов). Локальное повышение плотности энергии может приводить к повышению температуры и концентрации возбужденных частиц в микро-разрядах и увеличению выхода оксидов азота.

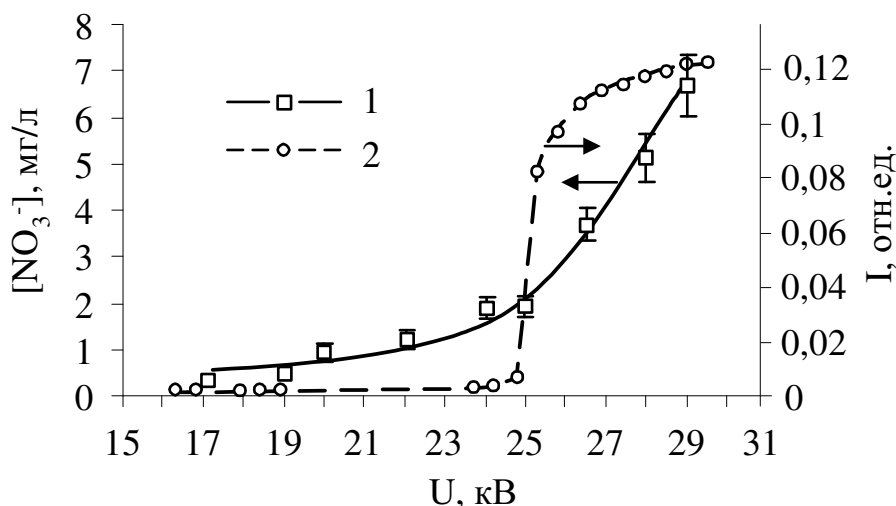


Рис. 9. Зависимость концентрации нитрат-ионов в воде на выходе установки (1) и интенсивности свечения в полосе $\lambda=236,3$ нм NO (2) от приложенного напряжения (колебательные импульсы, $f=1000$ с⁻¹, $d=3$ мм)

Пятая глава посвящена изучению эффективности электроразрядной обработки воды, содержащей органические вещества: фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) и трихлорэтилен (CHCl_3). Фенол является распространенным загрязнителем природных и сточных вод. Преобразования фенола в различных окислительных технологиях очистки воды хорошо изучены. Трихлорэтилен является представителем хлорорганических соединений, которые с трудом удаляются известными методами.

Электроразрядная обработка позволила удалить более 90% исходных органических веществ. При этом дистиллированная вода, содержащая исходные вещества, пропусклась через зону разряда несколько раз (циклов). В результате обработки концентрация фенола снизилась с 71 до 3,8 мг/л, концентрация трихлорэтилена уменьшилась с 5,0 до 0,1 мг/л. На рис. 10 показаны зависимости концентрации фенола и трихлорэтилена от удельной энергии разряда (на 1 л обработанной воды), полученные при изменении времени обработки.

С увеличением вложенной энергии скорость разложения исходных веществ уменьшалась за счёт накопления промежуточных продуктов обработки, в реакци-

ях с которыми расходовалась часть активных частиц. Одновременно со снижением концентрации происходило снижение водородного показателя (рН) и повышение проводимости воды. В процессе удаления фенола значение рН снижалось с 6,9 до 3,8, проводимость возрастала с 12 до 150 мкСм/см, что объясняется образованием карбоновых кислот, являющихся наиболее устойчивыми промежуточными продуктами разложения фенола, а также накоплением азотсодержащих продуктов разряда. В результате разложения трихлорэтилена образуются газообразный хлор (Cl_2) и соляная кислота (HCl), которая также повышает проводимость и снижает рН воды.

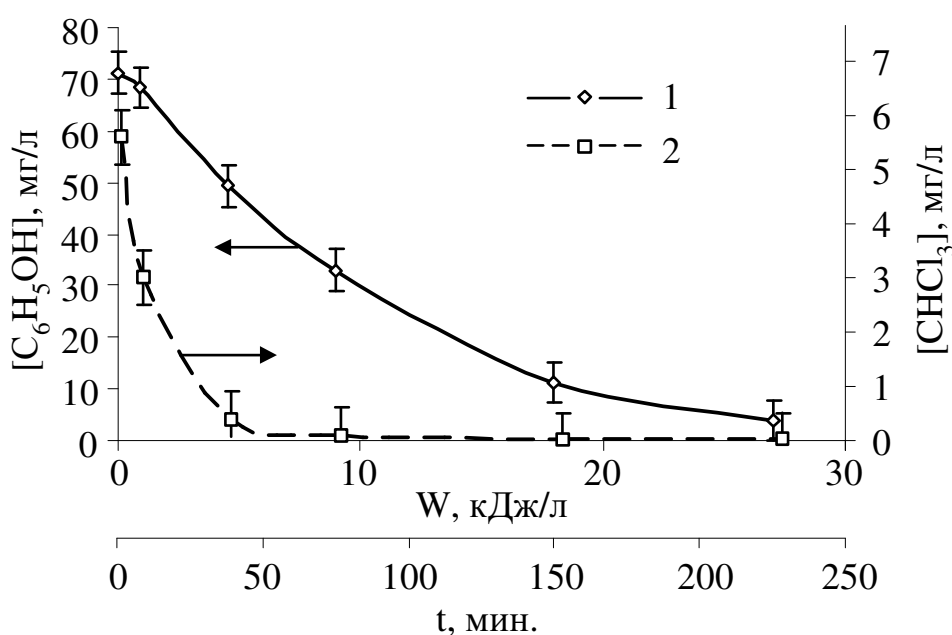


Рис. 10. Зависимость концентрации фенола (1) и трихлорэтилена (2) от удельной энергии

В экспериментах получен энергетический выход разложения фенола $Y=12-19$ г/кВт·ч, что выше, чем в большинстве других электроразрядных методов (таблица 1). Близкие результаты получены при озонировании водных растворов фенола. Принимая во внимание относительно низкую эффективность производства озона и его малую концентрацию в реакторе, невозможно объяснить наблюдаемое удаление фенола только реакциями с озоном. Приведенные ранее результаты доказывают существенную роль активных частиц с малым временем жизни (O , OH). Измерение выходов короткоживущих частиц в различных условиях разряда представляет существенный интерес и может быть рекомендовано для дальнейшего изучения.

Таблица 1. Разложение растворенного в воде фенола различными методами

Вид обработки	Концентрация, мг/л	Выход разложения фенола	
		г/кВт·ч	моль/Дж
Стримерный разряд в воде	5,0	0,14	$4,1 \cdot 10^{-10}$
Импульсный коронный разряд в воздухе над поверхностью воды	94,0	6	$1,8 \cdot 10^{-8}$
Вспышечный коронный разряд в кислороде над поверхностью воды	84,0	27	$8,0 \cdot 10^{-8}$
Озонирование (энергозатраты 10 кВт·ч/кг O ₃)	47,0	17,5	$5,1 \cdot 10^{-8}$
Импульсный барьерный разряд в водо-воздушном потоке	71,3	12-19	$3,5-5,6 \cdot 10^{-8}$

Выход разложения фенола, рассчитанный за период полупревращения, зависел от объемной скорости потока воды, частоты следования, амплитуды и формы импульсов напряжения (рис. 11). Максимальная эффективность удаления фенола отмечалась при скорости потока воды, соответствующей равномерному распределению потока воды по сечению реактора $\omega = 20-100 \text{ м}^3/(\text{час} \cdot \text{м}^2)$, и при диаметре капель, подаваемых на электроды, 1-2 мм. Повышение частоты следования импульсов до $700-1000 \text{ с}^{-1}$ приводило к снижению эффективности. Применение импульсов колебательной формы оказывалось на 30-35% более эффективным, чем применение трапецеидальных импульсов.

Результаты экспериментов по разложению органических веществ были использованы для повышения эффективности системы очистки питьевой воды «Импульс», в которой вода последовательно проходит стадии аэрации, электро-разрядной обработки и фильтрования. Применение импульсов колебательной формы при снижении частоты следования импульсов с 1000 до 700 с^{-1} , обеспечение равномерного распределения воды по сечению реактора с одновременным уменьшением диаметра капель воды до 1-2 мм позволили при одних и тех же энергозатратах ($50-70 \text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$ воды) уменьшить концентрацию растворенных в воде примесей: железа и марганца, обеспечить снижение перманганатной окисляемости и цветности воды. Повышение эффективности электро-разрядной обработки составило 25-30%.

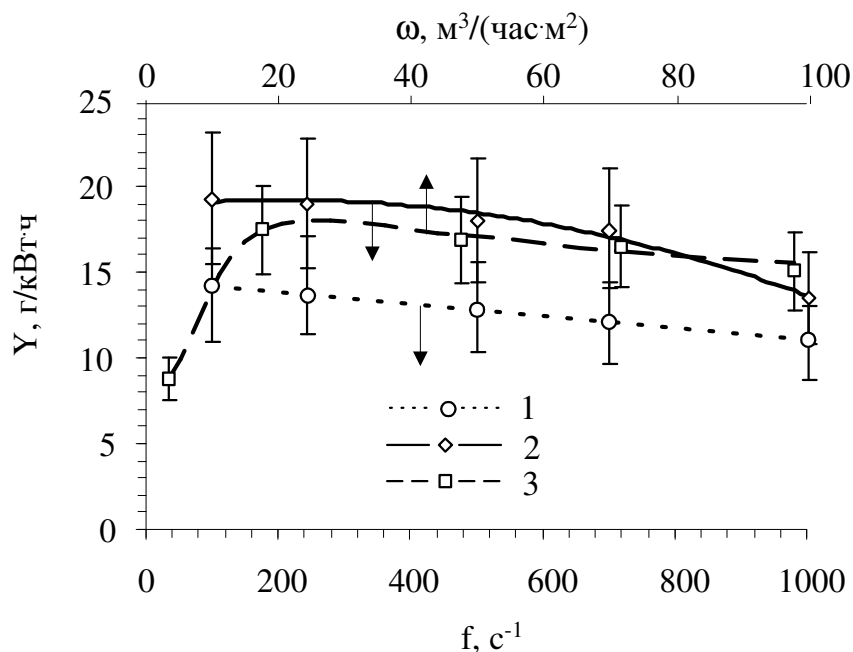


Рис. 11. Выход разложения фенола в зависимости от частоты следования импульсов (1, 2) и средней скорости потока воды (3). Форма импульсов: 1 – трапецеидальная, 2,3 – колебательная

ВЫВОДЫ

1. Напряжение зажигания барьерного разряда в водо-воздушной среде ниже, чем в воздухе, что вызвано искажениями электрического поля в межэлектродном промежутке вблизи капель воды, а также уменьшением запирающего действия зарядов, накопленных на поверхности диэлектрика в предыдущий период горения разряда. Последнее обусловлено повышенной проводимостью воды. Искажения электрического поля приводят к зажиганию разряда преимущественно вблизи и на поверхности находящихся в промежутке капель воды, что повышает эффективность воздействия на воду короткоживущих активных частиц. Образование водяных мостиков между электродами приводит к уменьшению напряженности поля в области перемыкания и погасанию разряда. Образования «перемычек» не происходит при межэлектродном расстоянии более 2 мм и диаметре подаваемых на электроды капель менее межэлектродного расстояния.
2. Омические потери, обусловленные проводимостью воды, возрастают при увеличении длительности высоковольтного импульса, повышении объемной скорости и проводимости воды, а также при уменьшении межэлектродного расстояния до 1 мм и менее. В оптимальном режиме горения разряда доля потерь в воде составила менее 15% от полного энергоснабжения в реакторе.

3. Очистка воды барьерным разрядом в водо-воздушной среде осуществляется преимущественно за счёт генерации в разряде короткоживущих активных частиц: атомарного кислорода (О) и гидроксильного радикала (ОН). (Полосы испускания последнего присутствуют в спектре разряда). В разрядном промежутке часть атомарного кислорода преобразуется в озон. Концентрация озона в воздухе на выходе из реактора невысока (1-2 мг/л), а энергозатраты на его производство (40-70 кВт·ч/кг) существенно выше, чем в традиционных озонаторах.
4. Экспериментально исследовано образование азотсодержащих частиц при разряде в водо-воздушной среде. Выход нитрат-ионов составляет 0,6-0,8 г/кВт·ч. Экспериментально определено пороговое значение приложенного к электродам напряжения, превышение которого приводит к росту выхода азотсодержащих продуктов до 1,0-1,4 г/кВт·ч.
5. Электроразрядная обработка может эффективно использоваться для очистки воды от *органических примесей*, что показано на примере фенола и трихлорэтилена. Выход разложения фенола составляет 12-19 г/кВт·ч, что выше, чем в известных электроразрядных технологиях и сравнимо с результатами прямого озонирования. Наибольшая эффективность разложения фенола наблюдалась при колебательной форме импульса напряжения, частоте следования импульсов 400-600 с⁻¹, отношении объемной скорости потока воды к сечению реактора 20-100 м³/(час·м²). Наиболее вероятными промежуточными продуктами электроразрядной обработки являются карбоновые кислоты.
6. Модернизация установок электроразрядной обработки воды «Импульс» путем обеспечения равномерного распределения потока воды по сечению реактора, уменьшения диаметра капель воды до 1-2 мм, использования для питания разряда импульсов колебательной формы с одновременным снижением частоты следования импульсов до 700 с⁻¹ позволила обеспечить более глубокую очистку воды. Повышение эффективности удаления содержащихся в воде примесей составило 25-30%.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Яворовский Н.А., Исаев Ю.Н., Корнев Я.И., Хаскельберг М.Б., Чен Б.Н. Определение параметров двухполюсника как эквивалентной схемы замещения электрического разряда при воздействии импульсного напряжения // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2003. – Т.46. – №10. – С. 3–7.
2. Корнев Я.И. Яворовский Н.А., Иванов Г.Ф., Савельев Г.Г., Шаманская Т.В. Использование эмиссионных спектров для исследования барьерного разряда в водо-воздушной среде // Известия ТПУ. – 2003. – Т.306. – №5. – С. 78–82.
3. Корнев Я.И., Исаев Ю.Н., Ушаков В.Я., Хаскельберг М.Б., Яворовский Н.А. Влияние распределения электрических полей в реакторе на эффективность электроразрядной обработки воды // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2004. – Т.47. – №10. – С. 89–96.
4. Yavorovsky N.A., Peltsman S.S., Kornev J.I., Volkov Yu. V. Technology of water treatment using pulsed electric discharges // KORUS-2000: Proc. IV Intern. symposium on science and technology. – Ulsan, Korea, 2000. – P. 422–427.
5. Корнев Я.И., Хаскельберг М.Б. Электроимпульсный способ обработки воды // Хозяйственно-питьевая и сточная воды: проблемы очистки и использования: Сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф.– Пенза, 2000. – С. 79–82.
6. Корнев Я.И., Шиян Л.Н., Хаскельберг М.Б. Применение электроимпульсной обработки для очистки воды от органических соединений // Хозяйственно-питьевая и сточная воды: проблемы очистки и использования: Сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. – Пенза, 2000. – С. 84–86.
7. Яворовский Н.А., Корнев Я.И., Хаскельберг М.Б., Чен Б.Н. Установка для озонирования воды с помощью барьерного разряда в водо-воздушном потоке // "Экологические проблемы и современные технологии водоснабжения и водоотведения": Сб. статей Семинара-совещания. – Челябинск, 2000. – С. 52–55.
8. Корнев Я.И., Яворовский Н.А. Электроразрядная обработка воды // Материалы и технологии XXI века: Тез. докл. I Всеросс. науч.- практ. конф. молодых ученых. – Бийск, 2000. – С. 176–178.
9. Yavorovsky N.A., Kornev J.I., Volkov Y.V. Application of pulsed barrier discharge in processes of water treatment and disinfecting // Echwattech-2000. Water: ecology and technology: Proc. IV Intern. congress. – Moscow, Russia, 2000. – P. 317–318.
10. Yavorovsky N.A., Peltsman S.S., Khaskelberg M.B., Kornev J.I. Pulsed barrier discharge application for water treatment and disinfection // Pulsed power applications: Proc. I Intern. conf.– Gelsenkirchen, Germany, 2001.– P. B02/1–B02/6.

11. Kornev J.I., Yavorovsky N.A., Khaskelberg M.B. Electropulse technology of water purification // IV International Young Scholars' Forum of the Asia-Pacific Region Countries: Proc. – Vladivostok, 2001. – P. 71–73.
12. Исаев Ю.Н., Корнев Я.И., Хаскельберг М.Б., Чен Б.Н., Яворовский Н.А. Повышение эффективности электроразрядной очистки воды на основе анализа параметров барьерного разряда // Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность: Сб. статей V Междунар. конф. – Кемерово, 2002. – С. 76–77.
13. Kornev J. High-voltage pulse generator of non-equilibrium plasma for water purification // KORUS-2003: Proc. V Intern. symposium on science and technology. – Ulsan, Korea, 2003. – P. 243–247.
14. Yavorovsky N. Kornev J., Khaskelberg M., Isaev U. Generation of active species by pulsed barrier discharge in water-air medium // II European Pulsed power symposium: Proc. – Hamburg, Germany, 2004. – P. 73–78.
15. Яворовский Н.А., Корнев Я.И., Хаскельберг М.Б., Пельцман С.С., Чен Б.Н. Исследование характеристик барьерного разряда в водо-воздушной среде методом эмиссионной спектроскопии // Экватор-2004: Сб. материалов VI Междунар. конгресса. – М., 2004. – С. 478–480.
16. Корнев Я.И., Яворовский Н.А., Хаскельберг М.Б., Хряпов П.А., Чен Б.Н. Барьерный разряд в водо-воздушной среде и его применение в технологии очистки воды // Озон и другие экологически чистые окислители: Сб. материалов I Всеросс. конф. – М., 2005. – С. 182–183.
17. Корнев Я.И., Яворовский Н.А. Обработка воды импульсным разрядом в водо-воздушной среде // Высокораэбавленные системы: массоперенос, реакции и процессы: Сб. материалов семинара. – Томск, 2005. – С. 89–91.