

УДК 537.523.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ
ПРИМЕСЕЙ ИМПУЛЬСНЫМИ РАЗРЯДАМИ

И.В.Божко¹, канд.техн.наук, Д.В.Чарный², канд.техн.наук

¹ – Институт электродинамики НАН Украины,

пр. Победы, 56, Киев-57, 03680, Украина. e-mail: ws77@ukr.net

² – Институт водных проблем и мелиорации НААН Украины,

ул. Васильковская, 37, Киев, 03022, Украина.

На модельных водных растворах устойчивых органических соединений метиленовой сини и метилоранжа проведены исследования их разложения импульсными коронным и барьерным разрядами в воздушной среде на поверхность обрабатываемой жидкости. Показано, что энергетическая эффективность барьерного разряда в несколько раз выше, чем коронного, и на порядок, чем у подводных разрядов. Делается вывод, что по энергетическим показателям импульсный барьерный разряд может быть альтернативой очистке воды озонированием. Библиограф. 10, табл. 1, рис. 5.

Ключевые слова: импульсные коронный и барьерный разряды, очистка воды, органическая примесь, энергетическая эффективность.

Высокая степень загрязнений поверхностных и подземных вод и растущие требования к качеству воды привели к необходимости усовершенствования известных и поиску новых методов очистки воды. Среди разрабатываемых новых методов водоочистки одним из перспективных направлений стало использование, так называемых [10], передовых окислительных технологий (advanced oxidation techniques – AOTs), основной идеей которых является генерирование непосредственно вблизи или внутри объема обрабатываемой воды сильных окислителей (с окислительными потенциалами выше, чем у кислорода, т.е. более 1,2 В) на основе кислорода: гидроксильного радикала ОН – 2,7 В, озона О₃ – 2,1 В, атомарного кислорода О – 2,4 В и пероксида водорода Н₂О₂ – 1,8 В. Особенно желательной является генерация радикала ОН, так как среди перечисленных окислителей он является самым сильным. Определяющими критериями при разработке АОТs служат удельные энергозатраты на очистку воды, а также стоимости изготовления, установки и эксплуатации оборудования. В наибольшей степени этим критериям удовлетворяет использование электроразрядных технологий и озонирования.

Очистку воды электрическим разрядом можно вести различными способами. Но, в общем, для того чтобы избежать больших омических потерь в воде и её электролиза, для обработки желательно использовать короткие импульсы тока. Среди разрядов, контактирующих с водой, существует большое многообразие [3]. Их условно можно разделить на две основные группы: подводные и на поверхность воды. К первой группе относятся разряды, в которых весь или часть тока в межэлектродном промежутке протекает исключительно по водной среде, ко второй – когда в межэлектродном промежутке такие неразрывные водяные токопроводящие мостики отсутствуют. Типичными представителями подводных разрядов являются искровой, коронный, а также диафрагменный разряды в воде [2,3,8,10], а надводных – коронный и барьерный разряды в газах на поверхность воды [1,3–7,9]. Для сравнения и выбора того или иного вида разряда для очистки воды одним из общих и важнейших критериев служат удельные энергозатраты. Эта величина существенно зависит от вида загрязняющих примесей и разрядных условий, при которых осуществляется их разложение. Приводимые в литературе данные по электроразрядной очистке воды [6,7], как правило, получены при существенно отличающихся экспериментальных условиях. В этой связи сделать корректные выводы о целесообразности использования того или иного вида разряда весьма затруднительно.

Целью данной работы являются сопоставительные исследования в подобных условиях эффективностей надводных импульсных коронного и барьерного разрядов по очистке воды от устойчивых органических примесей по сравнению с подводными разрядами и озонированием.

Экспериментальная установка. В состав экспериментальной установки входили две разрядные камеры, источник высоковольтных импульсов напряжения, комплекс для диагностики параметров разрядных импульсов и концентраций примесей в воде, а также устройства для озонирования воды, прокачки воздуха и воды через разрядные камеры и др.

[1,2,3,8,9], что удобно при сравнении эффективностей очистки воды различными видами разрядов.

Определение степени разложения примесей в изучаемых растворах производилось по изменению абсорбции света на длинах волн $\lambda=665$ нм (для МС) и $\lambda=505$ нм (для МО). Для получения соответствующих коэффициентов поглощения света снимались абсорбционные спектры для заранее известных концентраций МС и МО.

Для сравнения эффективностей очистки воды исследуемыми импульсными разрядами с эффективностью традиционного озонирования также производилась обработка озоном модельного раствора с МС. Она осуществлялась путем пропускания озона через сосуд Дрекселя с раствором МС. Концентрация озона в подаваемом воздухе составляла 9 мг/л.

Результаты и анализ исследований. Типичные осциллограммы ИКР и ИБР при обработке растворов МС в соответствующих разрядных камерах показаны на рис. 3, а, б. Кривыми А отображены осциллограммы тока $i(t)$ (масштаб 50 А/дел, ось ординат), кривыми В – осциллограммы напряжения $u(t)$ (масштаб 5 кВ/дел, ось ординат). Масштаб времени – 25 нс/дел (ось абсцис). Условия, при которых снимались эти осциллограммы: для ИКР – частота следования импульсов $f_{и} = 140$ Гц, концентрация примеси $K=50$ мг/л, для ИБР – $f_{и} = 160$ Гц, $K=150$ мг/л. В исследованных диапазонах концентраций МС $K=0 \dots 300$ мг/л и частот $f_{и} = 20 \dots 800$ Гц параметры импульсов разрядного тока оставались практически неизменными. Как видно из рисунков, длительность импульсов тока в обоих разрядах составляет 50...60 нс, а их амплитуды соответственно равны ~ 120 и 270 А. Расчеты показывают, что средние значения плотностей разрядных токов в момент их максимумов достигают $2,4$ А/см² (для ИКР) и $1,3$ А/см² (для ИБР). Колебательный характер импульса тока $i(t)$, рис. 3, б, после окончания разряда ($t \sim 60$ нс) связан со сравнительно большой емкостью электродной системы РК 2 (~ 65 пФ) и особенностями разрядной цепи, содержащей паразитные индуктивности ($\sim 0,2$ мкГн).

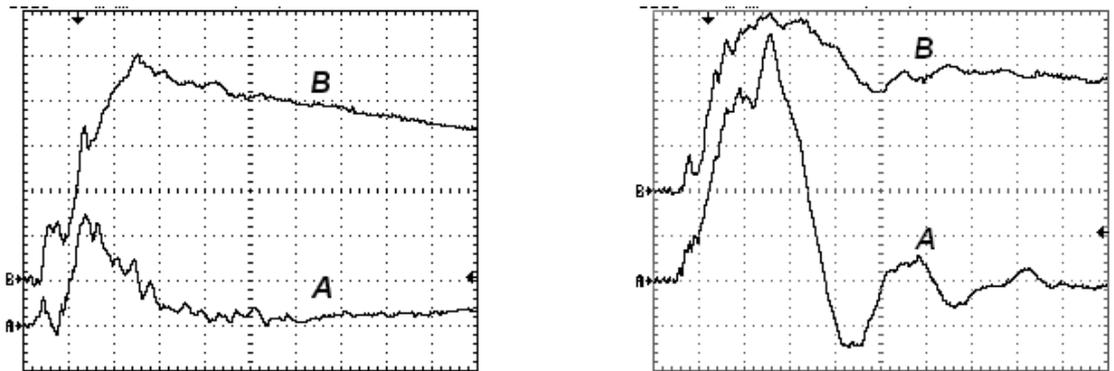


Рис. 3, а, б

Для расчета энергетических эффективностей ИКР и ИБР следует знать величины энергий импульсов $W_{и}$ единичных разрядов. Величина $W_{и}$ определялась численным интегрированием

$$W_{и} = \int_0^{\tau_{и}} u(t) \cdot i_p(t) dt, \quad (1)$$

где $i_p(t)$ – разрядный ток в газовом промежутке, $\tau_{и}$ – длительность импульса тока

$$i_p(t) = i(t) - i_c(t), \quad (2)$$

$i_c(t)$ – емкостной ток через разрядный промежуток. Его величину для начального этапа времени формирования разряда (до начала ионизации газа) можно оценить по выражению

$$i_c(t) = C_3 du / dt, \quad (3)$$

где C_3 – межэлектродная емкость разрядного промежутка (для камер РК 1 и РК 2 соответственно $C_{31}=10$ пФ и $C_{32}=65$ пФ).

Технические характеристики используемого осциллографа и наличие в разрядной цепи паразитной индуктивности ($\sim 0,2$ мкГн) не позволяют корректно определять значение производной du/dt , необходимой для расчета по (3) тока $i_c(t)$. Однако проведенные оценки показали, что для ИКР и ИБР длительности емкостного тока τ_c составляют соответственно около 8 и 12 нс, а $i_c(t) \approx i(t)$. Спустя время τ_c после начала импульса $i(t)$ емкостной составляющей $i_c(t)$ можно пренебречь. При этом $i(t) \approx i_p(t)$. Поэтому энергия импульса определялась численным интегрированием по (1), начиная с соответствующих времен τ_c и до окончания импульса тока. Вычисления показали, что $W_{и}=0,1$ Дж – для ИКР и $W_{и}=0,12$ Дж – для ИБР.

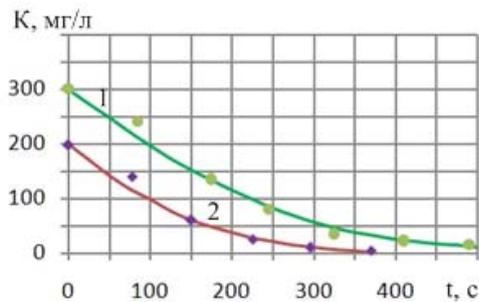


Рис. 4

Изменение концентраций МС (кривая 1) и МО (кривая 2) в процессе обработки ИБР при $f_{и}=22$ Гц и объемах обрабатываемых растворов $V_p=40$ мл показаны на рис. 4. Эти зависимости были получены следующим образом. Оба раствора с известными начальными концентрациями K_1 с измеряемым расходом жидкости $Q=0,55...0,57$ мл/с пропускались через зону действия ИБР. После этого определялась концентрация примеси обработанного раствора K_2 , и процедуры электроразрядной очистки и измерения новых концентраций вновь повторялись до момента $\sim 95\%$ разложения МС и МО. Из рис. 4 видно, что содержание примесей при больших начальных концен-

трациях сравнительно быстро, а затем медленнее уменьшается почти до нуля за времена обработки $t_{обр} \sim 500$ и 370 с соответственно для МС и МО при их начальных концентрациях $K_0=300$ и 200 мг/л. При одинаковых исходных концентрациях $K_0=200$ мг/л $t_{обр} \sim 400$ и 370 с соответственно для МС и МО, что свидетельствует о примерно одинаковых скоростях очистки обоих растворов. Показателем эффективности электроразрядной очистки воды является удельный энергетический выход Y (количество разложенного вещества на 1 кВт·час энергии) [2,6,7,9]. Для условий данной работы эта величина равна

$$Y = \Delta M (f_{и} W_{и} t_{обр})^{-1}, \quad (4)$$

где $\Delta M = (K_1 - K_2)V_p$ – количество разложенной примеси, $f_{и} W_{и} t_{обр}$ – затраченная на обработку энергия.

Исследования показали, что энергетический выход существенно зависит от удельного энергозатрата W в обрабатываемую жидкость и концентрации примеси. Значения W_1 для ИБР рассчитывались по выражению

$$W_1 = f_{и} W_{и} Q^{-1}. \quad (5)$$

При обработке ИКР удельный энергозатрат W_2 находился по уравнению

$$W_2 = f_{и} W_{и} t_{обр} V_p^{-1}. \quad (6)$$

Примеры изменения Y для ИБР с изменением W_1 и K показаны на рис. 5, а, б. Зависимость $Y(W_1)$ (рис. 5, а) получена при однократном прохождении жидкости с начальной концентрацией МС $K_1=300$ мг/л ($V_p=40$ мл) через разрядную камеру при величинах $f_{и}=20...250$ Гц и $Q=0,2...0,7$ мл/с. После каждой такой обработки определялась концентрация примеси в обработанном растворе K_2 , и соответственно по (4), (5) вычислялись значения Y и W_1 . Из рисунка видно, что вначале с ростом W_1 от 5 до 50 Дж/мл значения Y резко уменьшаются со 140 до 10 г/кВт·ч, т.е. более, чем на порядок. При дальнейшем увеличении W_1 с 50 до ≈ 110 Дж/мл значения Y снижаются лишь на 30% (до ≈ 7 г/кВт·ч). Таким образом, из характера зависимости $Y(W_1)$ следует, что очистку воды целесообразно вести при возможно меньших удельных энергозатратах (~ 10 Дж/мл).

Зависимости $Y(K)$ также, как и зависимость $Y(W_1)$, были получены при однократном прохождении растворов. Однако в этом случае неизменным оставался удельный энергозатрат $W_1=4$ Дж/мл, а начальные концентрации примесей изменялись в пределах $10...190$ мг/л через разрядную камеру. С увеличением начальной концентрации примеси величина Y линейно нарастает (рис. 5, б), причем для МО (прямая 2) круче, чем для МС (прямая 1). Это свидетельствует о том, что при одинаковых условиях эффективность ИБР при разложении МО выше, чем при разложении МС. Это подтверждают также и расчеты по (4), которые показывают, что средние значения Y для 90% очистки воды (путем многократного ее пропускания через разрядную камеру) от примесей МС и МО при их начальных концентрациях 200 мг/л соответственно составляют 45 и 64 г/кВт·ч.

Сравнение энергетических выходов Y и степени очистки воды R , полученных при различных способах ее обработки, можно сделать на основании данных, которые приведены в таблице. Значения R определялись по выражению $R = [(K_1 - K_2)/K_1] \cdot 100\%$. Из таблицы видно, что при одинаковых условиях ($K=10$ мг/л, $W_1=7$ Дж/мл) как для МС, так и для МО величины Y для ИБР и ИКР примерно одинаковы. Однако при больших концентрациях примеси и удельных энергозатратах (МС, $K=50$ мг/л, $W \geq 50$ Дж/мл) энергетический выход ИБР становится более чем в 4 раза выше, чем для ИКР.

По сравнению с подводными ИКР энергетические выходы ИБР и ИКР на поверхность воды на порядок выше. Низкие значения Y для подводных разрядов в основном связаны с большим удельным энергозатратом ($W \geq 100$ Дж/мл), который необходим для начала формирования ИКР в жидкости.

Эффективности электроразрядных технологий обычно принято сравнивать с эффективностью обработки воды озоном [6–8]. Проведенные исследования показали, что при умеренных удельных энергозатратах и достаточно больших начальных концентрациях примесей (МС, МО) ИБР по энерге-

тическим затратам может быть экономичнее озонирования. Это отражено в таблице, из которой видно, что при $W=4$ Дж/мл, $K=50$ мг/л величина Y для ИБР (35 г/кВт·ч) выше, чем при очистке озоном (30 г/кВт·ч). Энергетический выход при озонировании определялся по выражению

$$Y_{O_3} = \Delta M[(C_1 - C_2)q t_{обр} W_{уд}]^{-1}, \quad (7)$$

где C_1, C_2 – концентрация озона в воздухе соответственно на входе и выходе из сосуда Дрекселя, q – расход воздуха, $W_{уд}$ – удельные энергозатраты на генерацию озона. При вычислении по (7) принималось значение $W_{уд} = 12$ кВт·час/кг O_3 , которое является минимально возможным при генерации озона из воздуха в промышленном озонаторе. Следует отметить, что при выполняемом здесь сравнении величин Y для ИБР и озонирования не учитывались дополнительные при озонировании затраты энергии на барботирование озона в воде (для его растворения) и подготовку воздуха (осушку).

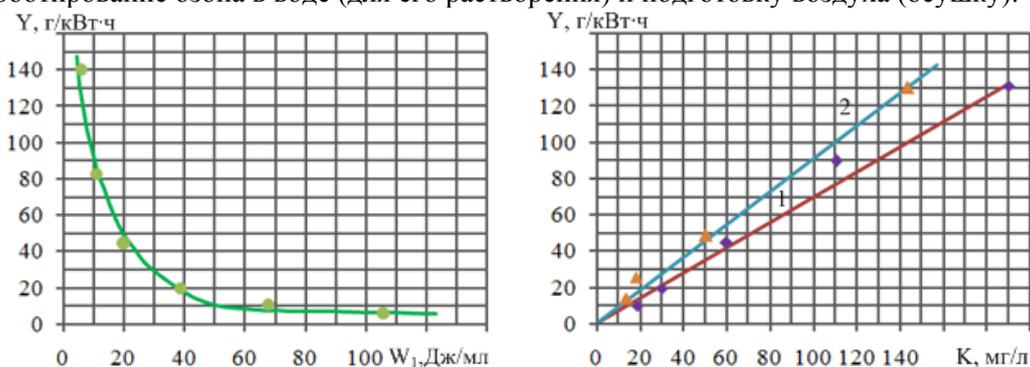


Рис. 5, а, б

Примесь	K , мг/л	Способ обработ.	W , Дж/мл	R , %	Y , г/кВт·ч	Ссылка	Примечания (условия разряда и др.)
МС	10	ИБР	7	94	4,8	иссл.авт.	на поверхн. воды
	10	ИКР	7	90	4,6	[6]	на поверхн. воды
	13	ИКР	-	94	0,68	[8]	в воде с катализатором
	50	ИКР	51	20	0,7	иссл.авт.	на поверхн. воды
		ИБР	57	92	2,9		на поверхн. воды
		ИБР	4	78	35		на поверхн. воды
	озонир.	-	71	30		при 12 кВт·час/кг O_3	
МО	10	ИБР	7	98	5	иссл. авт.	на поверхн. воды
	40	ИБР	7	98	20		на поверхн. воды
	10	ИКР	7	90	4,6	[6]	на поверхн. воды
	40	ИКР	190	93	0,7	[6]	в воде с продувкой O_2
	10	ИКР	120	99	0,3	[2]	в воде

Обработка воды импульсными разрядами не приводит к полной очистке от органических примесей и ее минерализации, т.е. к получению в итоге углекислого газа CO_2 и нерастворимых осадков [2,5,9]. Как следует из [5,9], разложение органической примеси (МО) идет в три этапа. На первом разрушаются боковые связи с бензольными кольцами, на втором – сами кольца и на третьем – минерализация остатков разрушения. Основными активными частицами, способствующими этому процессу, являются озон и радикал OH .

Выводы. Исследования по прямой очистке воды от устойчивых органических красителей импульсными электрическими разрядами на ее поверхность в сопоставимых условиях показали, что наибольшей эффективностью обладает барьерный разряд. Его энергетический выход в несколько раз выше, чем у импульсного коронного разряда и на порядок выше, чем у подводного коронного разряда. Удельные выходы импульсного барьерного разряда при 90% очистке воды от примесей метиленовой сини и метилоранжа с начальными концентрациями 200 мг/л составляют соответственно 45 и 64 г/кВт·ч. Для наиболее эффективного использования энергии обработку воды с такими примесями целесообразно проводить при частотах следования разрядных импульсов 20...30 Гц. При удельных энергозатратах в обрабатываемую жидкость менее ≈ 4 Дж/мл энергетический выход импульсного барьерного разряда при очистке воды с примесью метиленовой сини становится выше, чем при ее очистке озонированием.

1. Белинский В.В., Божко И.В., Чарный Д.В. Импульсный коронный разряд на поверхность электропроводящей жидкости и его использование для обработки воды // Техн. электродинамика. – 2010. – №3. – С. 21–27.

2. Anto Tri Sugiarto, Shunsuke Ito, Takayuki Ohshima, Jan D. Skalny Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water // Journal of Electrostatics. – 2003. – № 58. – Pp. 35–145.

3. Bruggeman P., Leys Ch. Non-thermal plasmas in and contact with liquids // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – № 42. – Pp. 1–28.
4. Bubnov A., Grinevich V., Gushin A., Plastinina N., Rybkin V. Water purification from phenol using combined plasma-catalyst processes // 28th ICPIG, Prague, Czech Republic, July 15-20, 2007.
5. Fangmin Huag, Li Chen, Honglin Wang. Degradation of methyl orange by atmospheric DBD plasma: Analys of the degradation effects and degradation path // Journal of Electrostatics. – 2012. – №70(1). – Pp. 43–47.
6. Grabowski L.R., Veldhuizen E.M., Pemen A.J.M., Rutgers W.R. Breakdown of methylene blue and methyl orange by pulsed corona discharge // Plasma Sources Sci. Technol. – 2007. – № 16. – Pp. 226–232.
7. Hoeben W.F.L.M., Veldhuizen E.M., Rutgers W.R., Kroesen G.M.W. Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1999. – № 32. – Pp. 1133–1137.
8. Malik M.A. Synergistic effect of plasmacatalyst and ozone in a pulsed corona discharge reactor on the decomposition of organic pollutants in water // Plasma Sources Sci. Technol. – 2003. – № 12. – Pp. 526–532.
9. Piroi D., Magureanu M., Mandache N.B., David V., Parvulescu V. Pulsed dielectric barrier discharge generated at the gas liquid interface for the degradation of the organic dye methyl red in aqueous solution // 12-th Intern. Conf. on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM 2010). – 2010. – Pp. 1323–1328.
10. Secu L., Magureanu M., Mandache N.B., Parvulescu V.I. Decomposition of methylene blue in water by corona discharges // 28th ICPIG, Prague, Czech Republic, July 15-20, 2007.

УДК 537.523.3

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ОРГАНІЧНИХ ДОМІШОК ІМПУЛЬСНИМИ РОЗРЯДАМИ

І.В.Божко¹, канд.техн.наук, **Д.В.Чарний**², канд.техн.наук

¹ – Інститут електродинаміки НАН України,

пр. Перемоги, 56, Київ-57, 03680, Україна. e-mail: ws77@ukr.net

² – Інститут водних проблем і меліорації НААН України, вул. Васильківська, 37, Київ, 03022, Україна.

На модельних водяних розчинах стійких органічних сполук метилової сині та метилоранжу проведено порівняльні дослідження щодо їхнього окислення під дією імпульсних коронного і бар'єрного розрядів у повітряному середовищі на поверхню рідини, що обробляється. Показано, що енергетична ефективність бар'єрного розряду в кілька разів вища, ніж коронного, і на порядок, ніж у підводних розрядів. Робиться висновок, що за енергетичними показниками імпульсний бар'єрний розряд може бути альтернативою очищення води озонуванням. Бібл. 10, табл. 1, рис. 5.

Ключові слова: імпульсний коронний і бар'єрний розряди, очищення води, органічна домішка, енергетична ефективність.

A STUDY ON EFFECTIVENESS OF WATER PURIFICATION FROM ORGANIC IMPURITIES BY PULSE DISCHARGES

I.V.Bozhko¹, **D.V.Charnyi**²

¹ – Institute of Electrodynamics National Academy of Science of Ukraine,

Peremohy pr., 56, Kyiv-57, 03680, Ukraine, e-mail: ws77@ukr.net

² – Institute of water problems and melioration NAAN Ukraine, Vasylykivska str., 37, Kyiv, 03022, Ukraine.

On the model of stable aqueous organic compounds methylene blue and metal orange studies a decomposition by pulse corona and barrier discharges in air at the surface of the liquid. Shows that the energy efficient barrier discharge is several times higher than the corona, and order of magnitude higher than the underwater level. It concludes that on energy measure of pulse barrier discharge may be an alternative to water purification ozonization. References 10, table 1, figures 5.

Keywords: pulse corona and barrier discharges, water treatment, organic matter, energy efficiency.

1. Belinskii V.V., Bozhko I.V., Charnyi D.V. Pulsed corona discharge in surface electroconductive liquids and its use in water treatment // Tekhnichna elektrodynamika. – 2010. – № 3. – Pp. 21–27. (Rus)
2. Anto Tri Sugiartoa, Shunsuke Itoa, Takayuki Ohshimaa, Jan D. Skalny Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water // Journal of Electrostatics. – 2003. – № 58. – Pp. 135–145.
3. Bruggeman P., Leys Ch. Non-thermal plasmas in and contact with liquids // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – № 42. – Pp. 1–28.
4. Bubnov A., Grinevich V., Gushin A., Plastinina N., Rybkin V. Water purification from phenol using combined plasma-catalyst processes // 28th ICPIG, Prague, Czech Republic, July 15-20, 2007.
5. Fangmin Huag, Li Chen, Honglin Wang. Degradation of methyl orange by atmospheric DBD plasma: Analys of the degradation effects and degradation path // Journal of Electrostatics. – 2012. – №70 (1). – Pp. 43–47.
6. Grabowski L.R., Veldhuizen E.M., Pemen A.J.M., Rutgers W.R. Breakdown of methylene blue and methyl orange by pulsed corona discharge // Plasma Sources Sci. Technol. – 2007. – № 16. – Pp. 226–232.
7. Hoeben W.F.L.M., Veldhuizen E.M., Rutgers W.R., Kroesen G.M.W. Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1999. – № 32. – Pp. 1133–1137.
8. Malik M.A. Synergistic effect of plasmacatalyst and ozone in a pulsed corona discharge reactor on the decomposition of organic pollutants in water // Plasma Sources Sci. Technol. – 2003. – № 12. – Pp. 526–532.
9. Piroi D., Magureanu M., Mandache N.B., David V., Parvulescu V. Pulsed dielectric barrier discharge generated at the gas liquid interface for the degradation of the organic dye methyl red in aqueous solution // 12-th Intern. Conf. on Optimization of Electrical and Electronic Equipment (OPTIM 2010), 2010. – Pp. 1323–1328.
10. Secu L., Magureanu M., Mandache N.B., Parvulescu V.I. Decomposition of methylene blue in water by corona discharges // 28th ICPIG, Prague, Czech Republic July 15-20, 2007.

Надійшла 10.08.2012

Received 10.08.2012