

ОБРОБКА ВОДНОГО РОЗЧИНУ МЕТИЛЕНОВОЇ СИНІ В КРАПЛИНО-ПЛІВКОВОМУ СТАНІ ІМПУЛЬСНИМ БАР'ЄРНИМ РОЗРЯДОМ

В.О. Берека*, **І.В. Божко**** , канд. техн. наук, **О.М. Карлов***** , канд. техн. наук,
І.П. Кондратенко**** , чл. кор. НАН України
Інститут електродинаміки НАН України,
пр. Перемоги, 56, Київ, 03057, Україна. E-mail: ws77@ukr.net

В роботі досліджувався вплив різних чинників на енергоефективність обробки імпульсним бар'єрним розрядом в повітрі атмосферного тиску модельного зразка забрудненої води в краплино-плівковому стані. Домішкою до води був органічний барвник (метилена синь) з початковою концентрацією 50 мг/л. Витрати води становили 2–4 л/хв, характерний діаметр крапель – 1,7 мм, товщина плівки на електродах – біля 0,15 мм. Обробка води проходила в пласкій розрядній камері з газовими проміжками 3,36 мм і скляними діелектричними бар'єрами та додатково в камері озонування, де утилізувався залишковий озон, що виходив з розрядної камери. Розряд збуджувався короткими ~100 нс імпульсами з напругою до 21 кВ, які забезпечували амплітуду густини струму до 1,7 А/см² та їхню енергію до 140 мДж. Досліджено час розкладання домішки та енергоефективність розряду в залежності від частоти повторення імпульсів 25–300 Гц, енергії імпульсу, витрат води та газу тощо. Найбільшу енергоефективність розряд мав за частот 25–50 Гц, за яких енергетичний вихід, що відповідає 50% розкладанню домішки, досягав ≈ 270 г/кВт·год, а для 90% розкладання – 60 г/кВт·год. Зі зростанням енергії імпульсу збільшується прозорість розчину для ультрафіолетового світла, що пов'язано з розщепленням стійких бензольних кілець, які входять до складу молекули домішки. Помітного впливу витрат води та газу (0,36–1,5 л/хв) на результати досліджень не виявлено. Бібл. 15, рис. 8.

Ключові слова: обробка води, імпульсний бар'єрний розряд, озон, гідроксильний радикал, енергоефективність.

Високий рівень забрудненості поверхневих та підземних вод, а також зростаючі вимоги до якості питної та стічної води перед її скиданням в природні водоймища обумовили необхідність вдосконалення існуючих та розробки нових технологій обробки води. Як правило, такі технології складаються з кількох етапів, серед яких одним із завершальних найбільш доцільним може бути обробка води прямою дією електричних розрядів [1]. Аналіз світової літератури [1–5] та, зокрема, дослідження авторів [6, 7] показали, що серед розрядів різних видів найвищу енергоефективність під час обробки води мають імпульсні бар'єрні розряди (ІБР) на розвинуту поверхню води, коли відношення площі поверхні рідини до її об'єму перевищують кілька м²/л. Цього досягають [1–3] завдяки створенню тонкої водяної плівки (~0,15 мм) або крапель води малого діаметру (<2 мм). Але через відносно великі питомі енерговитрати та складність створення промислового високовольтного генератора коротких (~100 нс) імпульсів цей спосіб очищення води доцільно застосовувати за умов, коли концентрація забруднювачів у воді не надто велика, важливим є їхнє видалення, а собівартість обладнання та обробки прийнятні. Слід також відмітити, що обробка питної води ІБР може бути альтернативою її озонуванню [5].

В попередній роботі авторів [7] вивчалася енергоефективність ІБР під час обробці в краплино-плівковому стані водного розчину метиленової сині, яка є органічним барвником, що важко розкладається під дією інших методів. ІБР проходив в коаксіальній розрядній камері (РК) з акриловим діелектричним бар'єром (відносна діелектрична проникність $\epsilon=3,5$) на одному з електродів. В цій роботі в основному було описано вплив частоти повторення імпульсів f на швидкість розкладання забруднювача і витрати на це озону, що генерується в РК. Але існує ще ряд факторів (енергія імпульсу, витрати води та газу, що подаються в РК, узгодження сумісної роботи генератора імпульсів та РК тощо), котрі можуть впливати на енергоефективність обробки води ІБР. Окрім цього масштабування РК коаксіального типу для промислового використання буде створювати значні труднощі у процесі її виготовлення, а використання акрилу, як матеріалу для діелектричного бар'єру, через його прискорене електричне старіння в сильному електричному полі буде суттєво обмежувати час нормального функціонування електродної системи. Тому метою роботи є створення прототипу промислової РК з

пласкою електродною системою, яка легко піддається масштабуванню, з скляними діелектричними бар'єрами, котрі мають на порядки більший ніж у акрилу ресурс роботи і в кілька разів вищі значення ϵ , що може позитивно вплинути на роботу пристрою, а також визначення всіх чинників та їхніх параметрів, за яких робота установки для обробки води ІБР є оптимальною.

Експериментальна установка. До її складу входили пристрій, в якому проходила обробка води, генератор високовольних імпульсів напруги, прилади для вимірювання параметрів розрядних імпульсів та концентрацій озону у газі і забруднювачів у воді, а також допоміжна апаратура (насос, ротаметри тощо).

Пристрій для обробки води (рис. 1) складався з трьох основних частин: краплиноутворювача води (КВ) 8, розрядної камери (РК) 1, в якій розміщалися КВ і електродна система (ЕС), та камери озонування (КО) 19. ЕС мала два плоских високовольних електрода 12, кожен з котрих був вкритий з обох боків скляними діелектричними бар'єрами товщиною 1,5 мм ($\epsilon=8$) та три заземлених плоских електрода 14 із нержавіючої сталі. КВ та ЕС було розміщено в одному циліндричному акриловому корпусі РК 1, в кришку 2 якого вмонтовано штуцери для введення води 5 та газу 6 і виводи 3, 7 для підведення напруги до ЕС. Розміри електродів 12 становили 55x70 мм², скляних бар'єрів та електродів 14 – 70x85 мм². Величина газового проміжку між електродами δ задавалася діелектричними вставками 15, товщина яких дорівнювала 3,36 мм. Вода 23 з резервуару 22 насосом Н по шлангу 25 через пінополіпропіленовий фільтр Ф, який не пропускав частинки розміром понад 5 мкм, подавалася в КВ. Витрати води становили $Q_e=2-4$ л/хв і вимірювалися ротаметром Р. З КВ вода 9 через 48 отворів 4 в його акриловому дні, які були просвердлені чотирма рядами по 12 штук в кожному, надходила до РК. Отвори мали діаметр 1 мм, відстань між їхніми центрами становила 4,5 мм. Вони були розташовані вздовж середин відповідних чотирьох газових проміжків між електродами. Газ (повітря атмосферного тиску), витрати якого становили 0,36–1,5 л/хв, в РК вводився через чотири штуцери 6, які герметично проходили через КВ. Витрати газу Q_g вимірювалися ротаметром, який на рис. 1 не показано. ЕС кріпилася до КВ двома кутиками 13. Вода витікала з отворів 4 суцільними цівками 10 довжиною 20–40 мм (в залежності від Q_e), які мали діаметр 1 мм. Цівки в подальшому перетворювалися в полідисперсні краплі 11, основна маса яких мала характерний діаметр $\approx 1,7$ мм та рухалася вниз зі швидкістю $v \approx 0,9 - 1,8$ м/с ($Q_e=2-4$ л/хв). Під час руху частина крапель попадала на поверхні електродів, які є гідрофобними. Щоб запобігти утворенню на них великих крапель, що можуть утворювати водяні містки між стінками проміжку, поверхні бар'єрів на електродах 12 та 15 вкриті тонким ($\approx 0,1$ мм) шаром тканини, завдяки чому вода по ним стікала плівкою ($\approx 0,15$ мм). В нижній частині РК плівкові витрати води складали $\sim 10\%$ від загальних. Параметри цівок, крапель та їхній рух визначалися на основі аналізу фотознімків, зроблених камерою Cannon A630. Після проходження розрядних проміжків вода з газом накопичувалися на нижній кришці РК 16, де вони інтенсивно перемішувалися (нібито утворювався «киплячий шар води»), збільшуючи тим самим час контакту води з озоном та радикалами OH^* , які утворилися при ІБР, а потім через 105 отворів 18 діаметром 2 мм попадали в камеру озонування 19. Призначення КО – використання озону та OH^* , що не встигли прореагувати з забруднювачами в РК. Щоб утворити велику площу контакту окиснювачів з водою, що оброблюється, КО заповнена керамічними кільцями Рашига 20 з розмірами $6 \times 6 \times 2$ мм³ (зовнішній діаметр, висота, товщина стінок). Кільця з такими розмірами мають одне з найбільших серед тих, що випускаються промисловістю, співвідношень площі їхньої поверхні до об'єму, завдяки чому вода, що проходить через КО, має розвинену площу поверхні. Висота засипки кільцями 48 см. Пройшовши через шар кілець, вода надходила до резервуару 22, а газ виходив через патрубок 21. В КО також є патрубок 17, призначений для вимірювання концентрації озону, що потрапляє з РК до КО.

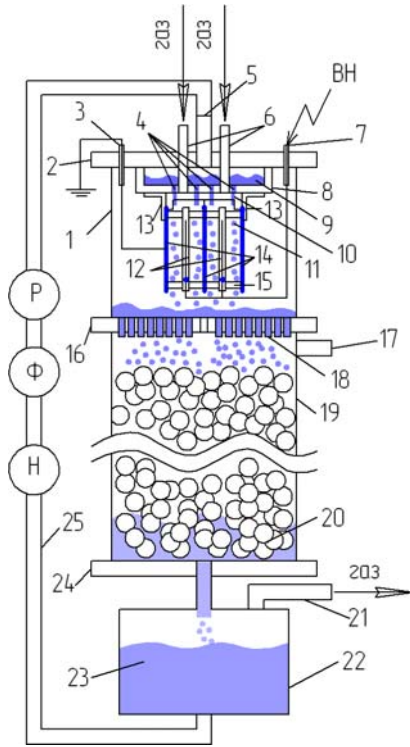


Рис. 1

Задля створення ІБР в ЕС від генератора імпульсів (ГІ) на електроди 12 подавалася висока напруга (ВН) через коаксіальний кабель довжиною 120 см. В роботі використовувався ГІ, що міг забезпечувати уніполярні імпульси напруги з частотою повторення до 1кГц, амплітудою до 30 кВ, трива-

лістю порядку 100 нс та фронтом ≈ 40 нс. Він побудований за принципом магнітного стискання імпульсів з використанням у вихідній ланці індуктивного накопичувача енергії з перервником струму на діодах з малим часом (≈ 40 нс) вимкнення. Енергія імпульсів регулювалася шляхом зміни напруги U_0 джерела постійного струму, яке живило ГІ. До ГІ також входив магнітний ключ (MS), який сприяв розряджанню ємності діелектричного бар'єру після проходження прямого імпульсу струму через електродну систему. Більш детально про джерело живлення можна дізнатися з роботи [6]. Осцилограми струму та напруги на РК записувалися осцилографом TDS 1012 за допомогою індуктивного датчика струму P6021 та активно-ємнісного подільника напруги P1015.

Як модельний зразок забрудненої води використовувався розчин у водопровідній воді метиленової сині ($C_{16}H_{18}ClN_2S$), котра, зокрема, застосовується в текстильній промисловості як барвник. Вона є органічною речовиною, що важко розкладається у разі використання інших методів очищення води. Концентрація метиленової сині (МС) у воді, а також озону у газі обчислювалися по поглинанню світла на довжинах хвиль відповідно $\lambda=665$ нм та $\lambda=253,7-275$ нм, яке вимірювалося монохроматором МДР-23. Початкова концентрація МС та кількість розчину, що оброблявся, відповідно становили $K_{омс}=50$ мг/л, $V_0=2,2$ л.

Аналіз результатів досліджень. Параметри розряду. Як показали візуальні та фотографічні дослідження ІБР за частотами f до ~ 300 Гц має квазіоднорідний характер. Про це свідчить рис. 2, на якому чотири світлі полоси – випромінювання ІБР. Однорідність розряду важлива для проходження «корисних» для розкладання забруднень плазмохімічних реакцій, бо локально не підвищується температура газу. Число ниткоподібних утворень в усіх чотирьох розрядних проміжках не перевищувало одного десятка і займало незначну площу від загальної площі розряду. Результати, наведені в цій роботі, отримано за амплітудах напруги імпульсів на РК $U_m \approx 15-21$ кВ. Характерний для ІБР при $U_m \approx 18,5$ кВ вигляд осцилограм струму $i(t)$ (крива 1) та напруги $u(t)$ (крива 2) на РК показано на рис. 3. Вони були отримані за частоти повторення імпульсів $f=100$ Гц. Слід відмітити, що в досліджуваному діапазоні $f=25-300$ Гц характер осцилограм залишався практично незмінним. Датчики струму ДС та напруги ДН підключалися безпосередньо до РК, схему заміщення якої показано на рис. 4. Вона використовувалася під час розрахунків параметрів розряду. На ній сумарні ємності діелектричних бар'єрів $C_0 \approx 600$ пФ та газових проміжків $C_g \approx 60$ пФ, R_c – їхній загальний опір, який падає з початком розряду на кілька порядків до ~ 60 Ом. На рис. 4 також показано магнітний ключ MS, підключений до виходу ГІ, та опір R, про призначення якого буде сказано нижче. Спочатку за відносно малих напругах (до ≈ 12 кВ) струм (рис. 3, крива 1) має переважно ємнісний характер завдяки загальній ємності РК, величина якої складає ~ 50 пФ. Крива $i(t)$ свідчить, що імпульс струму складається з двох частин: прямого струму тривалістю $\tau_1 \approx 100$ нс з амплітудою $I_{m1}=240$ А та зворотного з величинами $\tau_2 \approx 120$ нс і $I_{m2}=135$ А. Швидкість наростання напруги під час прямого імпульсу струму становить $\approx 5 \cdot 10^{11}$ В/с. Для моменту часу, коли $i(t)=I_{m1}$, усереднена по площі електродів густина струму дорівнює $j=1,6$ А/см², а усереднені по об'ємах газових проміжків РК концентрація та енергія електронів становлять відповідно $N_e = 3 \cdot 10^{11}$ см⁻³ та $T_e = 3,4$ еВ. Слід відмітити, що ця енергія вища за середню енергію електронів в стримерах звичайного бар'єрного розряду змінного струму (1 – 3 еВ) [8], що відкриває можливості для більш інтенсивного проходження плазмохімічних реакцій, які починаються при T_e понад 3 еВ. Енергія, котра виділяється в газових проміжках за один розрядний імпульс, $W_g \approx 132$ мДж. Цей процес проходить в два етапи: під час прямого (69 мДж) і зворотного імпульсів струму (53 мДж) (крива 5).

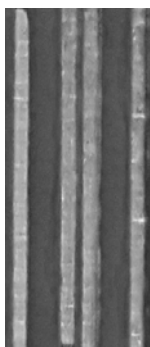


Рис. 2

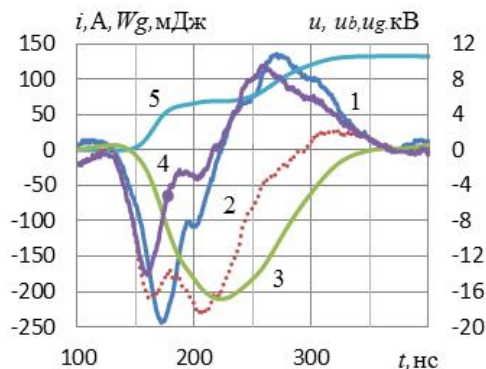


Рис. 3

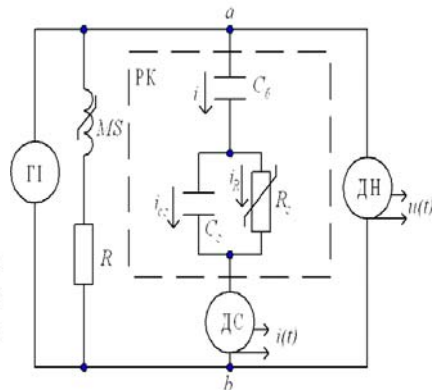


Рис. 4

Значення N_e , T_e та W_z були визначені на основі розрахунку напруги на бар'єрах u_6 (рис.3, крива 3) та газових проміжках u_z (крива 4) електродної системи по методиці, що викладена у [9]. Діелектричні бар'єри на електродах після проходження імпульсу завдяки підключенню магнітного ключа MS на виході ПІ повністю розряджені. Про це свідчить величина напруга $u_6=0$ по завершенню ІБР.

Слід відмітити, що використання скляного бар'єру з більшим значенням ϵ в порівнянні з акриловим дозволило за схожих з умовами роботи [7] досягати однакової енергії імпульсу за значно меншої напруги на ЕС (30%) завдяки зменшенню падіння напруги на бар'єрі під час ІБР. Це є важливим фактором, бо суттєво знижує вимоги до високовольтної ізоляції ПІ та ЕС.

Розкладання МС. Вплив енергії імпульсу на динаміку розкладання МС (зміну її концентрації K_{mc} в залежності від часу обробки t) за $f=100$ Гц, $Q_6=4$ л/хв, $Q_z=0,7$ л/хв показано на рис. 5, де крива 1 відповідає енергії, що виділяється в газі за один імпульс при $W_z=80$ мДж ($U_m \approx 15,4$ кВ), крива 4 – 110 мДж ($U_m \approx 17,8$ кВ), крива 3 – 140 мДж ($U_m \approx 20,8$ кВ, квадратні маркери). Рисунок свідчить, що зростання енергії імпульсу від 80 до 110 мДж призводить до прискорення розкладання МС, але подальше збільшення W_z його не змінює (криві 3, 4 практично співпадають). Найбільша швидкість розкладання $\Delta K_{mc}/\Delta t$ в усіх випадках (криві 1, 3, 4) спостерігається перші 5 хв обробки, коли концентрація K_{mc} найвища, але в подальшому вона значно уповільнюється. Це можна пояснити тим, що зі зменшенням концентрації забруднювача згідно основного рівняння хімічної кінетики

$$d[D]/dt = -k_p [D][O], \quad (1)$$

де k_p – константа швидкості реакції (1), яка залежить від окисного потенціалу окиснювача та виду домішки; $[D]$, $[O]$ – відповідно концентрації домішки та окиснювача, буде падати швидкість розкладання МС. Таким чином, $W_z \approx 110$ мДж є оптимальною енергією імпульсу. Їй відповідає об'ємна густина енергії, що виділяється в газових проміжках, ≈ 9 мДж/см³, частина якої йде на розкладання МС.

Задля визначення впливу зворотного струму на темп розкладання МС послідовно з магнітним ключем MS був під'єднаний опір R (рис. 4), який за рахунок його зростання від 0 до 330 Ом зменшував амплітуду I_{m2} удвоє ($U_m \approx 20,8$ кВ), залишаючи за однакових інших умов практично незмінними величину $I_{m1}=270$ А та енергію $W_{z1}=80$ мДж, що виділилася під

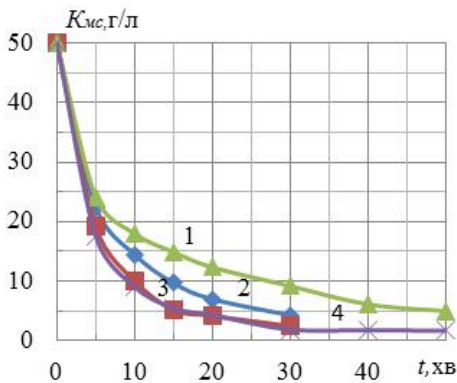


Рис. 5

час прямого імпульсу струму. Але коли $R=330$ Ом, при зворотному імпульсі енергія $W_{z2}=28$ мДж, що майже удвічі менше ніж за $R=0$. При цьому темп розкладання МС (рис. 5, крива 2) нижче, чим за його відсутністю (крива 3).

Витрати води та повітря в межах, за яких велись дослідження $Q_6=2-4$ л/хв, що в перерахунку на одну цівку води, яка витікала з 48 отворів, означає $\approx 0,04-0,08$ л/хв на один отвір та газу $Q_z=0,36-1,5$ л/хв, практично не впливали на характеристики, що представлені у цій роботі. Тому в подальшому всі вони приведені за однакових умов, коли $Q_6=4$ л/хв, $Q_z=0,7$ л/хв.

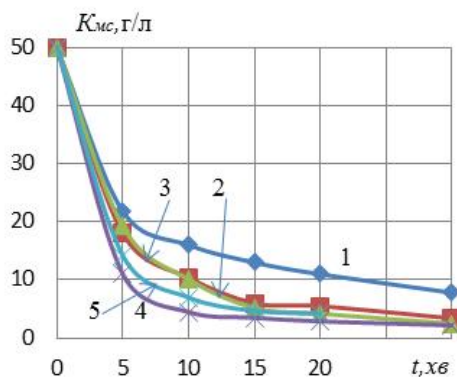


Рис. 6

Вплив частоти повторення імпульсів. Про нього можна зробити висновки на основі рис. 6, де кривими 1–5 показано залежності $K_{mc}(t)$ за $f=25, 50, 100, 200$ та 300 Гц відповідно, що були отримані за $W_z=140$ мДж. З рисунку видно, що найповільніше МС розкладається при 25 Гц, а найшвидше – при 200 Гц. Темп розкладання забруднювача в діапазоні 50–100 Гц майже однаковий (криві 2, 3). Те, що він за 300 Гц дещо нижчий, ніж за 200 Гц, можна пояснити зміною ходу плазмохімічних реакцій [10], число яких у вологому повітрі досягає кількох сотень.

кох сотень.

Прозорість розчину МС для ультрафіолетового світла. Обезбарвлення розчину МС під дією ІБР свідчить про відрив від її молекули ($C_{16}H_{18}ClN_2S$) груп атомів CH_3 [11], але воно не вказує на руйнування стійких бензольних кілець (БК), що входять до її складу. Опосередкованим показником їхнього розщеплення під час обробки згідно [11, 12] може бути збільшення прозорості T розчину МС

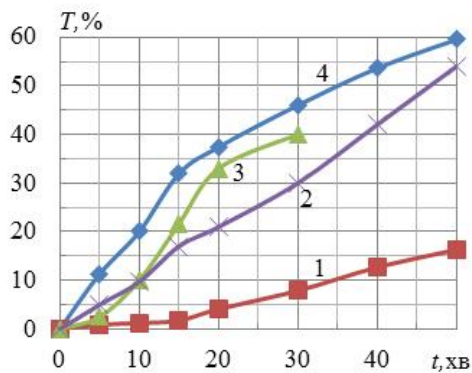


Рис. 7

проміжку, (за $W_2 = 80$ мДж амплітудне значення поля $E_2 \approx 36$ кВ/см, за 10 мДж – ≈ 41 кВ/см і ≈ 49 кВ/см за 140 мДж). Ці радикали відіграють визначальну роль в розщепленні БК, бо їхній окисний потенціал ($\varphi = 2,7$ В) вище, ніж у БК (2,48 В) [12]. Утворення радикалів OH^* під дією ІБР відбувається внаслідок реакцій коливального і обертового збудження молекул води (енергія порогу $T_n < 1$ еВ), їхньої дисоціації ($T_n \approx 7$ еВ) та іонізації ($T_n \approx 13$ еВ) [3], а також інших плазмохімічних реакцій [10]. Надмірне зростання частоти f приводе до зменшення величини T . Про це свідчить крива 2 на рис. 7, яку отримано за 300 Гц ($W_2 = 140$ мДж). Можливою причиною цього є зменшення концентрації радикалів OH^* внаслідок їхньої взаємодії з озоном у разі достатньо великих його концентрацій. На це вказують результати роботи [11].

Енергоефективність обробки води. Загальноприйнятим показником енергоефективності електророзрядної обробки води є енергетичний вихід Y , котрий дорівнює кількості розкладеного забруднювача (в грамах) при 1 квт·год витраченої на розряд енергії. Для умов цієї роботи значення Y розраховувалося з виразу

$$Y = \Delta K_{mc} V_g / f W_2 t, \quad (2)$$

де ΔK_{mc} – зменшення концентрації МС в об'ємі води V_g за час її обробки t . Задля порівняння енергоефективності різних електророзрядних технологій, як правило, користуються двома показниками: енергетичний вихід розряду у разі зменшення початкової концентрації домішки наполовину – Y_{50} , та на 90% – Y_{90} . Залежності цих величин від частоти за $W_2 = 140$ мДж наведено на рис. 8, з якого видно, що зростання f приводе до падіння значень Y_{50} та, починаючи з ≈ 50 Гц, і Y_{90} . Подібний характер зменшення Y за відносно невеликого підйому f (тобто збільшенні енергії, що витрачається на розряд) характерний і для інших досліджень обробки води імпульсними коронним та бар'єрним розрядами в плівковому [6, 13] чи крапельному стані [11, 12, 14, 15].

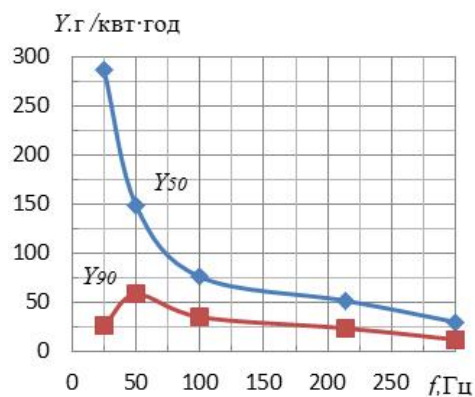


Рис. 8

більші значення Y_{50} , яких було досягнуто в цій роботі, ≈ 270 г/квт·год, що в кілька разів вищі отриманих у [2, 6, 13] під час обробки ІБР води з домішкою МС в плівковому стані. Величину Y_{90} можна вважати більш показовою, бо вона репрезентує ступінь розкладання МС, що наближується до 100%. За умов цієї роботи максимальні значення $Y_{90} \approx 60$ г/квт·год було досягнуто за $f = 50$ Гц, що також значно (від десятків відсотків до кількох разів) вище, ніж під час обробки води, забрудненої МС, імпульсним коронним розрядом [2, 12, 14].

Слід відмітити, що за швидкості руху краплі $v \approx 1,8$ м/с та висоті електродів 70 мм час її знаходження в міжелектродному проміжку дорівнює ≈ 40 мс. Це означає, що зі збільшенням частоти f в межах 25–300 Гц число «ударів» ІБР по краплі під час її проходження проміжку зростає від одного до ≈ 12 разів. Але, як показали ці дослідження, для розкладання МС найбільш енергоефективними є пе-

для ультрафіолетового світла. Зміни величин T на довжині хвилі $\lambda = 292$ нм, якій відповідає максимуму поглинання світла бензолними кільцями, в залежності від часу обробки показано на рис. 7. Значення T розраховувалися за виразом $T = 100 U_1 / U_0, \%$, де U_1, U_0 – напруги, пропорційні інтенсивності світла після його проходження через зразки з розчином МС та чистою водою відповідно. Криві 1, 3, 4 відображують залежності, що було отримано за $f = 100$ Гц та різних енергіях імпульсів (відповідно 80, 110 та 140 мДж). З рисунку видно, що підвищення W_2 з 80 до 110–140 мДж приводе до ~ 4 – 6 -кратного зростання швидкості розкладання БК. Це можна пояснити різким зростанням інтенсивності генерації радикалів OH^* зі збільшенням електричного поля в газовому

рші два «удари» ІБР по краплі ($f=50$ Гц), а розщепленню БК – чотири ($f=100$ Гц). Це означає, що робити ЕС з занадто довгими (по висоті) електродами немає сенсу.

Механізм розкладання МС розглядався в роботах [6, 11], головний висновок яких полягає в тому, що воно проходить в основному під дією трьох головних окиснювачів: озону O_3 , гідроксильного радикалу OH^* і в меншій мірі пероксиду водню H_2O_2 , що утворюються при ІБР. Всі вони діють на обезбарвлення розчину (розкладання МС), крім цього радикал OH^* сприяє розщепленню БК. Найбільшу долю (~80%) в розкладання МС вносить озон [6]. Як показали дослідження, в подібних умовах [7] приблизно половина кількості озону, що генерується ІБР, поглинається водою в РК. Концентрація озону на вході в КО в залежності від частоти $f=25-300$ Гц дорівнює $\approx 0,5-2,5$ мг/л. Озон, що потрапляє до КО, на $\approx 70\%$ розчиняється у воді, яка проходить через неї.

Узгодження сумісної роботи ГІ та ЕС. Це є важливим елементом у розробці усієї установки, бо визначає в цілому питомі енерговитрати на обробку води, які дорівнюють сумі витрат енергії в ГІ та ЕС. Одним з головних етапів цього процесу є узгодження спільної роботи вихідної ланки ГІ та ЕС. Попередньо оптимальні параметри вихідної ланки ГІ було визначено під час її розробки, частково за рахунок включення до неї магнітного ключа MS. Ця ланка включає в себе накопичувальний конденсатор, який перед початком розряду має енергію 340 мДж (ІБР за $U_m \approx 20,8$ кВ). За цієї умови енергія W_z , що виділяється в газових проміжках ЕС становить лише 140 мДж (ККД $\approx 41\%$). Моделювання (програма Micro Cap 11) сумісної роботи вихідної ланки ГІ та ЕС дало напрямок дій по підвищенню її ККД. Воно показало, що на величину W_z впливають в більшій мірі ємність бар'єру C_6 та в меншій – опір газового проміжку R_z під час ІБР. Так збільшення ємності бар'єру $C_6 = 600$ пФ втричі приведе до зростання ККД вихідної ланки удвоє (при $R_z = 100$ Ом). Цього ефекту в основному можна досягти внаслідок збільшення площі електродів (за рахунок їхньої кількості та ширини). Надмірне підвищення ϵ (понад ≈ 10), від чого також залежить величина C_6 , буде перетворювати розряд в неоднорідний. Оптимальний за умов моделювання опір $R_z \approx 80 - 100$ Ом. У разі зростання площі електродів опір R_z буде падати. Частково цей ефект можна нівелювати внаслідок зменшення розрядного струму або збільшення величини газового проміжку, але це може бути недоцільним з різних причин (зменшення енергетичного виходу, продуктивності тощо). Тому під час розробки промислової установки для обробки води ІБР потрібні подальші модельні та експериментальні дослідження.

Продуктивність установки та питомі енерговитрати на обробку води залежать від необхідного ступеню розкладання забруднювачів води та їхніх видів. Наприклад, для умов цих досліджень 50% розкладання МС відповідає продуктивності ~ 30 л/год та питомі енерговитрати $0,19$ квт·год/м³, а 90% – ~ 10 л/год та $0,83$ квт·год/м³ відповідно. Слід також відмітити, що зростання кількості та ширини електродів крім покращення узгодження сумісної роботи ГІ та ЕС буде сприяти підвищенню продуктивності установки за рахунок можливості збільшення числа цівок води, що витікають з КВ.

Висновки.

1. Розроблено та досліджено аналог промислової установки з пласкою електродною системою для обробки імпульсним бар'єрним розрядом води в краплино-плівковому стані. Шляхом збільшення кількості та ширини електродів і деяких інших відносно простих змін (краплиноутворювач води, генератор імпульсів, насос, фільтр тощо) установка піддається масштабуванню, за якого її продуктивність може бути збільшена на порядок і більше.

2. На прикладі обробки водного розчину органічного барвника (метиленової сині) з початковою концентрацією 50 мг/л, який важко оброблюється іншими способами, показано, що з точки зору енергоефективності найбільш оптимальною частотою повторення імпульсів бар'єрного розряду є ≈ 50 Гц, за якої енергетичний вихід для 90% розкладання забруднювача складає ≈ 60 г/квт·год. Це значно (від десятків відсотків до кількох разів) вище, ніж у відомих роботах під час розкладання органічних барвників імпульсними коронним та бар'єрним розрядами.

3. Зростання енергії імпульсу понад певну межу (≈ 110 мДж), якій відповідає об'ємна густина енергії, що виділяється в газових проміжках, ≈ 9 мДж/см³, не викликає підвищення темпу розкладання забруднення, але збільшує прозорість розчину для ультрафіолетового світла, що вказує на розщеплення стійких бензолних кілець, які входять до складу молекули метиленової сині.

4. Витрати води 2–4 л/хв та повітря 0,36–1,5 л/хв, за яких проводилися експерименти, практично не впливають на результати досліджень.

5. Задля підвищення енергоефективності установки в цілому обробку води імпульсним бар'єрним розрядом доцільно проводити за достатньо великої кількості та ширини електродів.

6. Використання скляного бар'єру з більшим значенням відносної діелектричної проникності ($\epsilon=8$) в порівнянні з акриловим ($\epsilon=3,5$) дає змогу досягати однакової енергії імпульсу за суттєво меншої напруги на електродній системі (на 30%). Це є важливим фактором, бо знижує вимоги до високовольтної ізоляції генератора імпульсів та електродної системи.

Роботу виконано за рахунок держбюджетної теми «Розвиток теорії електрофізичних процесів в імпульсних системах електрофізичної обробки електропровідних середовищ» (шифр «Бар'єр 2»), державний реєстраційний номер теми 0117U007714, КПКВК 6541030.

1. Patrick Vanraes, Anton Y. Nikiforov and Christophe Leys. Electrical Discharge in Water Treatment Technology for Micropollutant. *Plasma Science and Technology. Progress in Physical States and Chemical Reactions*. 2016. Chapter 15. Pp. 429–476. DOI: <https://doi.org/10.5772/61830>.
2. Muhammad Arif Malik. Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient? *Plasma chemistry and plasma processing*. 2010. Issue 30. Pp. 21–31. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9202-2>.
3. Bo Jiang, Jingtang Zheng, Shi Qiu, Qinhui Zhang, Zifeng Yan, Qingzhong Xue. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2014. Issue 236. Pp. 348–363.
4. David B. Miklos, Christian Remy, Martin Jekel, Karl G. Linden, Jorg E. Drewes, Uwe Hübne. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*. 2018. Volume 139. Pp. 118–131.
5. Яворовский Н.А., Корнев Я.И., Прейс С.В., Пельцман С.С., Хаскельберг М.Б., Чен Б.Н. Активные частицы-окислители в водо-воздушном потоке. *Известия Томского политехнического института*. 2006. Том 309. № 2. С. 108–113.
6. Божко І.В., Кондратенко І.П. Ефективність обробки водного розчину метиленової сині імпульсним бар'єрним розрядом на його поверхню. *Технічна електродинаміка*. 2018. № 6. С. 89–97. DOI: <https://doi.org/10/15407/techned2018.06.089>
7. Берека О.В., Божко І.В., Кондратенко І.П. Дослідження енергоефективності обробки імпульсним бар'єрним розрядом води в крапельно-плівковому стані. *Технічна електродинаміка*. 2021. № 3. С. 50–57. DOI: <https://doi.org/10/15407/techned2021.03.050>
8. Walsh J. L., Konga M. G. 10 ns pulsed atmospheric air plasma for uniform treatment of polymeric surfaces. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91. P. 251504 (3pp).
9. Bozhko I.V., Serdyuk Y.V. Determination of Energy of a Pulsed Dielectric Barrier Discharge and Method for Increasing Its Efficiency. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2017. Vol. 45. Issue 12. Pp. 3064–3069.
10. Piskarev I. The formation of ozone-hydroxyl mixture in corona discharge and lifetime of hydroxyl radicals. *IEEE transactions on plasma science*. 2021. Vol. 49. Issue 4. Pp. 1363–1372.
11. Fangmin Huang, Li Chen, Honglin Wang, Zongcheng Yan. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 162. Pp. 250–256.
12. Taichi Sugai, Akira Tokuchi, Weihua Jiang. Effects of Pulsed Power Control on Plasma Water Treatment Using LTD. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2018. Vol. 46. Issue 10. Pp. 3566–3573.
13. Biljana P. Dojchinovich, Goran M. Roglicb, Bratislav M. Obradovich, Milorad M. Kuraicaca, Mirjana M. Kostich, Jelena Nesich, Dragan D. Manojlovich. Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Issue 192. Pp. 763–771.
14. Taichi Sugai, Yasushi Minamitani. Influence of Rise Rate of Applied Voltage for Water Treatment by Pulsed Streamer Discharge in Air-Sprayed Droplets. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2013. Vol. 41. Issue 8. Pp. 2327–2334.
15. Song Jiang, Yiyong Wen and Kefu Liu. Investigation of Pulsed Dielectric Barrier Discharge System on Water Treatment by Liquid Droplets in Air. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2015. Vol. 22. Issue 4. Pp. 1866–1871.

TREATMENT OF AN AQUEOUS SOLUTION OF METHYLENE BLUE IN THE DROPLET-FILM STATE BY PULSED BARRIER DISCHARGE

V.O. Bereka, I.V. Bozhko, O.N. Karlov, I.P. Kondratenko
Institute of Electrodynamics National Academy of Sciences of Ukraine,
pr. Peremohy, 56, Kyiv, 03057, Ukraine,
e-mail: ws77@ukr.net

The influence of various factors that can affect the efficiency of pulsed barrier discharge treatment in the air of atmospheric pressure of a model sample of contaminated water in the droplet-film state was investigated. The impurity in the water was an organic dye (methylene blue) with an initial concentration of 50 mg / l. Water consumption was 2–4 l /

min, the characteristic diameter of the droplets was 1.7 mm, and the film thickness at the electrodes was about 0.15 mm. The water was treated in a flat discharge chamber with gas gaps of 3.36 mm and glass dielectric barriers, and in addition in an ozonation chamber, which used ozone that had not previously been useful. The discharge was excited by short ~ 100 ns pulses from voltage up to 21 kV, which provided the current density amplitude up to 1.7 A / cm² and their energy up to 140 mJ. The decomposition time of the impurity and the energy efficiency of the discharge depending on the pulse repetition frequency of 25–300 Hz were studied. The discharge had the highest energy efficiency at frequencies of 25-50 Hz, at which the energy yield, which corresponds to 50% decomposition of the impurity, reaches ≈270 g / kWh, and for 90% decomposition – 60 g / kWh. As the pulse energy increases, the transparency of the solution for ultraviolet light increases, which is associated with the splitting of stable benzene rings that is part of the impurity molecule. No noticeable effect of water and gas consumption (0.36-1.5 l / min) on the research results was found. References 15, figures 8.

Key words: water treatment, impulse barrier discharge, ozone, hydroxyl radical, energy efficiency.

1. Patrick Vanraes, Anton Y. Nikiforov and Christophe Leys. Electrical Discharge in Water Treatment Technology for Micropollutant. Plasma Science and Technology. *Progress in Physical States and Chemical Reactions*. 2016. Chapter 15. Pp. 429–476. DOI: <https://doi.org/10.5772/61830>.
2. Muhammad Arif Malik. Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient? *Plasma chemistry and plasma processing*. 2010. Issue 30. Pp. 21–31. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9202-2>.
3. Bo Jiang, Jingtang Zheng, Shi Qiu, Qinhui Zhang, Zifeng Yan, Qingzhong Xue. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2014. Issue 236. Pp. 348-363.
4. David B. Miklos, Christian Remy, Martin Jekel, Karl G. Linden, Jorg E. Drewes €, Uwe Hübne. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*. 2018. Vol. 139. Pp. 118–131.
5. Yavorovskiy N.A., Kornev Ya.I., Preis S.V., Pelchtsman S.S., Haskelberg M.B., Chen B.N. Active oxidizing particles in water-air flow. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic Institute*. 2006. Vol. 309. Issue 2. Pp. 108-113 (Rus).
6. Bozhko I.V., Kondratenko I.P. Efficiency of treatment of aqueous solution of methylene blue via exposure to pulse dielectric barrier discharge to the surface. *Tekhnichna elektrodynamika*. 2018. Issue 6. Pp. 89–97. (Ukr) DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2018.06.089>
7. Bereka V.O., Bozhko I.V., Kondratenko I.P. Research of energy efficiency of processing by pulse barrier discharge of water in a drop-film state. *Tekhnichna elektrodynamika*. 2021. Issue 3. Pp. 50–57. (Ukr.) DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2021.03.050>
8. Walsh J.L., Konga M.G. 10 ns pulsed atmospheric air plasma for uniform treatment of polymeric surfaces. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91. P. 251504 (3 pp).
9. Bozhko I.V., Serdyuk Y.V. Determination of Energy of a Pulsed Dielectric Barrier Discharge and Method for Increasing Its Efficiency. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2017. Vol. 45. Issue 12. Pp. 3064–3069.
10. Piskarev I. The formation of ozone-hydroxyl mixture in corona discharge and lifetime of hydroxyl radicals. *IEEE transactions on plasma science*. 2021. Vol. 49. Issue 4. Pp. 1363–1372.
11. Fangmin Huang, Li Chen, HonglinWang, Zongcheng Yan. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 162. Pp. 250–256.
12. Taichi Sugai, Akira Tokuchi, Weihua Jiang. Effects of Pulsed Power Control on Plasma Water Treatment Using LTD. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2018. Vol. 46. Issue 10. Pp. 3566–3573.
13. Biljana P. Dojchinovich, Goran M. Roglich, Bratislav M. Obradovich, Milorad M. Kuraicaca, Mirjana M. Kostich, Jelena Nesich, Dragan D. Manojlovich. Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Issue 192. Pp. 763–771.
14. Taichi Sugai, Yasushi Minamitani. Influence of Rise Rate of Applied Voltage for Water Treatment by Pulsed Streamer Discharge in Air-Sprayed Droplets. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2013. Vol. 41. Issue 8. Pp. 2327–2334.
15. Song Jiang, Yiyong Wen and Kefu Liu. Investigation of Pulsed Dielectric Barrier Discharge System on Water Treatment by Liquid Droplets in Air. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2015. Vol. 22. Issue 4. Pp. 1866–1871.

Надійшла 05.08.2021
Остаточний варіант 04.11.2021