

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ ОБРОБКИ ІМПУЛЬСНИМ БАР'ЄРНИМ РОЗРЯДОМ ВОДИ В КРАПЕЛЬНО-ПЛІВКОВОМУ СТАНІ**

**В.О. Берека** \*, **І.В. Божко** \*\*, 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](mailto:ws77@ukr.net)

*У роботі вивчалася енергоефективність імпульсного бар'єрного розряду в повітрі атмосферного тиску під час обробки ним модельного зразка забрудненої води в крапельно-плівковому стані. Домішкою до води був органічний барвник (метилена синь) з початковою концентрацією 50 мг/л. Витрати води становили 4 л/хв, характерний діаметр крапель – 1 мм. Обробка води проходила в коаксіальній розрядній камері з газовим проміжком 3,2 мм та додатково в камері озонування. Розряд збуджувався короткими ~100 нс імпульсами напруги  $\approx 26$  кВ, які забезпечували амплітуду густини струму  $\approx 1,3$  А/см<sup>2</sup> та енергію імпульсу  $\approx 140$  мДж. Досліджено час розкладання домішки та енергоефективність розряду в залежності від частоти повторення імпульсів 25–300 Гц. Найбільшу енергоефективність розряд мав за частот 25–50 Гц, за яких енергетичний вихід, що відповідає 50 % розкладанню домішки, досягає  $\approx 100$  г/кВт·год. Показано, що більша частина озону – одного з головних окиснювачів, що генерується розрядом, розчиняється у воді в розрядній камері. У камері озонування з відносно малою висотою (48 см) модельним розчином поглинається біля 60 % залишкового озону, концентрація якого в газі на виході з розрядної камери може досягати 2,2 мг/л. Бібл. 16, рис. 7.*

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

Високий рівень забрудненості поверхневих та підземних вод, а також зростаючі вимоги до якості як питної, так і стічної води перед її скиданням у природні водоймища, обумовили необхідність удосконалення існуючих та розробки нових технологій очищення води. Враховуючи стрімке скорочення на Землі запасів питної води, очищенню стічної води останнім часом приділяють особливо прискіпливу увагу. Технологія очищення води зазвичай складається з трьох основних стадій [1]. Перша стадія включає в себе ряд етапів механічної та фізико-хімічної обробки, під час якої з води видаляють тверді частинки, масло, жир, тощо. Друга стадія полягає в біологічному перетворенні розчинених та колоїдних органічних сполук у стабілізовані низькоенергетичні частинки під дією мікроорганізмів у присутності кисню. Після цієї обробки в воді залишається широкий спектр хімічних сполучень, багато з яких мають концентрацію в діапазоні від мкг/л до нг/л. Тому вони звуться мікробабуднювачами. Серед них – харчові добавки, промислові хімікати, пестициди, фармацевтичні препарати тощо. Навіть за таких низьких концентрацій спостерігається їхній значний вплив на оточуюче середовище. Наприклад, викид антибіотиків призводить до підвищення стійкості мікроорганізмів, що негативно впливає на екосистему. Крім цього, зростає занепокоєність у зв'язку з прямою хронічною дією мікробабуднювачів на здоров'я та безпеку людини [1].

Третя стадія обробки, яка ще називається «поліровкою води», складається із будь-якої додаткової технології, що проводиться для того, щоб зміст стічної води став допустимим для скидання в екосистему. Такою додатковою обробкою може бути хлорування води, ультрафіолетова дезинфекція, фільтрація через пісок, використання мембранних процесів тощо. Проте, як показали численні дослідження [1], звичайні очисні споруди не можуть в достатній мірі видаляти мікробабуднювачі. Крім цього багато традиційних систем очищення не мають або обмежують третю стадію обробки через її високу вартість. Багатообіцяючим методом очищення води від мікробабуднювачів може стати використання передових процесів окислення (*advanced oxidation processes* – AOP's) [1-3]. Головною ідеєю AOP's є те, що генерування сильних окисників (з окисним потенціалом  $\phi$  більше, ніж у кисню, величина для якого становить 1,2 В) проходить безпосередньо у воді чи поблизу її поверхні. Найважливішими для обробки води серед таких окисників є гідроксильний радикал  $\text{OH}^*$  ( $\phi = 2,7$  В), озон ( $\phi = 2,1$  В) та пероксид водню  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\phi = 1,8$  В) [1]. Присутність багатьох окисників зменшує селективність AOP's. Пряме окислення органіки озоном дуже вибіркоче, в той час як гідроксил вважається неселективним окисником [1].

---

© Берека В.О., Божко І.В., Кондратенко І.П., 2021  
ORCID ID: \* <https://orcid.org/0000-0003-0888-2864>; \*\* <https://orcid.org/0000-0002-7955-246X> ;  
\*\*\* <https://orcid.org/0000-0003-1914-1383>

Визначальними критеріями під час розробки технології очищення води є питомі енерговитрати, а також вартість виготовлення обладнання та експлуатаційні витрати на його обслуговування. На підставі оглядів [1–3] можна зробити висновок, що найбільш цим критеріям відповідають технології на основі використання електричного розряду, серед яких можна виділити дві основні групи: підводні розряди та розряди на поверхню води. Для того, щоб порівнювати енергоефективність електророзрядних технологій був введений показник – енергетичний вихід розряду  $Y$ , що визначається як кількість (маса) розкладеного забруднювача на 1 кВт·год витраченої в розряді для цього енергії, і котра в літературі [1–3] називається енергетичним виходом (*energy yield*). Встановлено [1–8], що величина  $Y$  залежить від багатьох факторів: параметрів та типу розряду (напруги, швидкості її зростання, частоти повторення імпульсів), геометрії розрядної камери, в якій проходить обробка води, способу введення в неї рідини та газу, концентрації та виду домішки, присутності каталізатора та інших умов. Аналіз оглядів [1–3] та багатьох інших літературних джерел, наприклад [4–11], показує, що за схожих умов найвищі показники енергетичного виходу властиві імпульсному бар'єрному розряду (ІБР) на поверхню води. Оскільки основні практично важливі плазмохімічні реакції в такому розряді проходять на поверхні води, то очевидним напрямом для отримання найбільшої енергоефективності процесу стає створення умов, за яких співвідношення поверхні води до її об'єму якомога більше ( $\sim 10 \text{ м}^2/\text{л}$  і вище). Цих умов можна досягти у разі обробки води в плівковому (товщина плівки води  $\sim 0,15 \text{ мм}$ ) [4–6] або крапельному стані (діаметр крапель  $\sim 1 \text{ мм}$  [8–11] і менший [7]). Обробка води в плівковому стані відносно проста і дає високі значення енергетичного виходу. Але така обробка не може забезпечити необхідну для промислового впровадження продуктивність установки ( $\geq 0,1 \text{ м}^3/\text{год}$ ) через те, що потребує для цього занадто велику площу електродів ( $\geq 10 \text{ м}^2$ ), по яких тонкою плівкою тече вода. Обробка в крапельному стані більш технічно складна, бо потребує перетворення великого об'єму води в вельми дрібні краплі, але вона може забезпечувати практично значущу продуктивність ( $\geq 0,1 \text{ м}^3/\text{год}$ ). Ця обробка ведеться ІБР, що проходить між горизонтально розташованими циліндричними електродами, які розміщено в діелектричних трубках діаметром 4 мм [10, 11], що перебувають під душем. Недоліком такого реактора є те, що час знаходження крапель води між електродами малий ( $\approx 1 \text{ мс}$ ) і краплю встигає обробити не більше однієї порції короткоживучих ( $\leq 10^{-6} \text{ с}$ ) радикалів  $\text{OH}^*$ , бо, як показали попередні дослідження, заради досягнення найбільшої енергоефективності обробки води частота повторення розрядних імпульсів  $f$  не перевищує сотень Гц. Це призводить до того, що пауза між розрядними імпульсами досягає кількох мс. Слід також зазначити, що під час обробки води ІБР в крапельному стані на електродах, як правило, присутня стікаюча вниз плівка води, що може перемикає електроди, внаслідок чого такий розряд має просторово неоднорідний характер [11] та значні непродуктивні втрати енергії. Обробка води в крапельному стані також проводилася в імпульсному коронному розряді з електродами типу «нитка – циліндр» [1–3, 8, 9] чи між різнополярними стрижнями [7] малого діаметру. В такій електродній системі електричне поле є суттєво неоднорідне. Високі значення напруженості електричного поля характерні тільки для невеликої зони ( $\approx 1 \text{ мм}$ ) біля електроду з малим радіусом кривизни. За межами цієї області величина напруженості електричного поля недостатня для іонізації чи збудження молекул газу або води. Тому в більшій частині міжелектродного проміжку, який зазвичай становить більше 10 мм, високоактивні частинки не генеруються. Крім цього, цей розряд по довжині дроту також має різконеоднорідний характер (не більше 5–7 «прив'язок» стримерів діаметром  $\approx 0,1 \text{ мм}$  на 1 см дроту).

**Метою роботи** є дослідження енергоефективності обробки імпульсним бар'єрним розрядом води в крапельно-плівковому стані за умов початково однорідного електричного поля, створюваного електродною системою, за відносно великий час ( $\approx 30 \text{ мс}$ ) знаходження крапель в розрядному проміжку.

**Експериментальна установка.** До неї входили: пристрій, в якому проходила обробка води, генератор високовольтних імпульсів напруги, генератор озону, прилади для вимірювання параметрів розрядних імпульсів та концентрації озону у газі і концентрації мікрозабруднювачів у воді, а також допоміжна апаратура (насос, ротаметри тощо). Пристрій для обробки води (рис. 1) складався з трьох основних частин: розпилювача води (РВ) 5, розрядної камери (РК) 1 та камери озонування (КО) 13. Всі вони мали акриловий корпус з внутрішнім діаметром 94 мм. Вода з резервуару 16 насосом Н по шлангу 6 подавалася в РВ через його верхню акрилову кришку 4. Витрати води вимірювалися ротаметром Р. З РВ вода 17 через 78 отворів 3 в нижній акриловій кришці 4 РВ надходила в РК. Отвори мали діаметр 0,6 мм, були розташовані по колу діаметром 91 мм, а відстань між їхніми центрами становила 3,5 мм. Газ (повітря атмосферного тиску) в РК вводився через трубку 7, яка

проходила через РВ. Витрати газу, вимірювалися ротаметром (на рис. 1 не показано) та становили 1 л/хв. Для створення ІБР в РК на зовнішній 2 та внутрішній 9 циліндричні електроди подавалася напруга через коаксіальний кабель довжиною 120 см від генератора імпульсів ГУ.

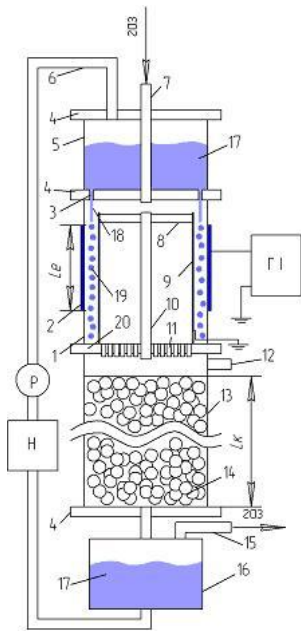


Рис. 1

Висота зовнішнього електроду дорівнювала  $L_e = 6$  см. Він був виконаний наступним чином: спочатку на зовнішню поверхню труби 1 з діелектричного матеріалу наносився шар струмо-провідного графітового лаку товщиною  $\approx 0,15$  мм. Призначення цього шару полягає у вирівнюванні електричного потенціалу на зовнішній поверхні труби 1. У той же час він служив високовольтним електродом. Зовні шар був обмотаний мідною фольгою, до якої підключався ГІ. Внутрішній електрод 9 – труба з нержавіючої сталі. Зверху цей електрод щільно закривався кришкою 18 і кріпився до дна РК 20 стрижнем 10. Роль діелектричного бар'єру виконувала акрилова труба 1 з товщиною стінок 1,7 мм. Величина газового проміжку  $\delta$ , в якому відбувався ІБР, становила  $\approx 3,2$  мм. Вода 17, що знаходилася в РВ під тиском приблизно 200 Па, витікала з отворів 3 суцільними цівками 18 діаметром 0,6 мм та довжиною  $\approx 20$  мм, котрі в подальшому перетворювались в краплі 19 з характерним діаметром  $d \approx 1$  мм, що рухались вниз зі швидкістю  $v \approx 2$  м/с. Загальні витрати води склали 4 л/хв. Під час руху частина крапель попадала на стінки газового проміжку, які є гідрофобними. Щоб запобігти утворенню на них великих крапель, що можуть утворювати водяні містки між стінками проміжку, внутрішня поверхня бар'єру 1 та зовнішня поверхня електроду 9 вкриті тонкими ( $\approx 0,15$  мм) шарами бавовняної тканини, завдяки чому по ним вода стікала тонкими плівками ( $\approx 0,15$  мм). У нижній частині РК плівкові витрати води складають  $\sim 10\%$  від загальних витрат. Параметри цівок, крапель та їхнього руху визначалися на основі аналізу фотознімків, зроблених камерою А630. Після проходження розрядного проміжку вода з газом накопичувалася на нижній кришці РК 20, де інтенсивно перемішувалася (нібито утворювався «киплячий шар води», збільшуючи час контакту води з озоном, що утворився під час ІБР), а потім через 105 отворів 11 діаметром 2 мм попадала до камери озонування 13. Висота зони перемішування становила біля 20 мм. Призначення КО – використання озону, що не встиг прореагувати з мікробруднювачами в РК. Щоб забезпечити велику площу контакту озону з водою, що оброблюється, КО заповнена керамічними кільцями Рашига 14 з розмірами  $6 \times 6 \times 2$  мм<sup>3</sup> (зовнішній діаметр, висота, товщина стінок). Кільця з такими розмірами за співвідношенням площі їхньої поверхні до їхнього об'єму є одними з найбільших серед тих, що випускаються промисловістю. Висота засипки  $L_k = 48$  см. Пройшовши через шар кілець, вода попадала в резервуар 16, а газ виходив через патрубок 15. В КО також є патрубок 12, призначений для вимірювання концентрації озону, що надходить з РК до КО.

У роботі використовувалося джерело живлення, що могло забезпечувати уніполярні імпульси напруги з частотою їхнього повторення до 1 кГц, амплітудою до 30 кВ, тривалістю порядку 100 нс та фронтом  $\approx 40$  нс. Воно побудовано за принципом магнітного стискання імпульсів з використанням у вихідній ланці перервника струму на діодах з малим часом ( $\approx 40$  нс) вимкнення. До складу джерела також входив магнітний ключ, який сприяв розряджанню ємності діелектричного бар'єру після проходження прямого імпульсу струму через електродну систему. Більш детально джерело живлення описано в [16]. Осцилограми струму та напруги на РК записувалися осцилографом TDS 1012 за допомогою індуктивного датчика струму Р6021, що був підключений на виході генератора імпульсів, та активно-ємнісного подільника напруги Р1015, який приєднувався до РК.

Генератор озону виробляв з повітря озон з концентрацією до 8 мг/л. Він був призначений для досліджень кількості озону, що розчинявся у воді під час її проходження через РК (коли ІБР відсутній). Концентрація озону у газі визначалася по поглинанню світла на відповідних довжинах хвиль ( $\lambda = 253,7 - 275$  нм), котре вимірювалося монохроматором МДР-23.

Як модельний зразок забрудненої води використовувався водний розчин метиленової сині ( $C_{16}H_{18}ClN_2S$ ), котра, зокрема, застосовується у текстильній промисловості як барвник. Вона є органічною речовиною, що важко розкладається за інших методів очищення води. Концентрація метиленової сині (МС) у воді також обчислювалася по поглинанню світла при  $\lambda = 665$  нм. Початкова

концентрація МС та кількість розчину відповідно становили  $K_0 = 50$  мг/л та  $V_0 = 1,5$  л, а витрати води й повітря відповідно –  $Q_0 = 4$  л/хв і  $Q_0 = 1$  л/хв.

*Результати досліджень та їхній аналіз. Параметри розряду.* Результати, що приведено в цій роботі, отримано за найбільш допустимої для досліджуваної РК напрузі  $U \approx 26$  кВ. Характерний для ІБР за цієї напруги вигляд осцилограм струму  $i(t)$  та напруги  $u(t)$  на РК показано на рис. 2. Їх було отримано за частоти повторення імпульсів  $f = 100$  Гц, хоча в досліджуваному діапазоні  $f$  їхні параметри залишались майже незмінними. Спочатку, за

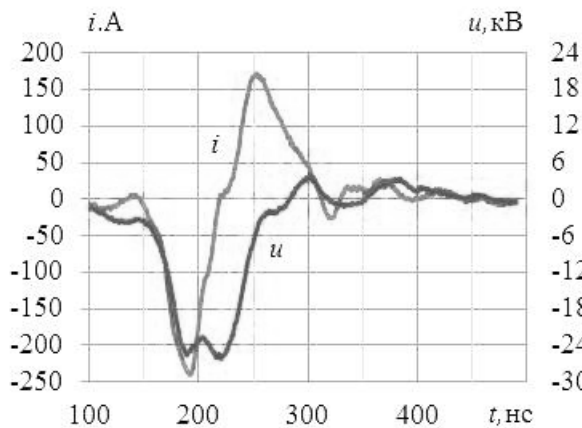


Рис. 2

відносно малих напруг, струм має ємнісний характер завдяки ємностям кабелю та РК, загальна величина яких складає  $\sim 100$  пФ. За сильного збільшення (рис. 2) стає добре видно, що за  $u \approx 15$  кВ крутизна наростання струму стає більшою, ніж у напруги. Це можна трактувати як початок іонізації газу. Крива  $i(t)$  показує, що імпульс струму складається з двох частин: прямого струму амплітудою  $I_{m1} = 240$  А, тривалістю  $\tau_1 \approx 70$  нс та зворотного з величинами  $I_{m2} = 165$  А і  $\tau_2 \approx 100$  нс. Швидкість наростання напруги під час прямого імпульсу струму становить  $\approx 7 \cdot 10^{11}$  В/с, а її амплітуда –  $U_{m1} \approx 26$  кВ. Для моменту часу, коли  $i(t) = I_{m1}$ , усереднена по площі електродів густина струму дорівнює  $j = 1,3$  А/см<sup>2</sup>, а усереднені по об'єму газового проміжку РК концентрація та енергія електронів становлять, відповідно,  $N_e = 3,9 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup> 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) [12], що відкриває можливості для більш інтенсивного проходження плазмохімічних реакцій, які починаються за  $T_e$  понад 3 еВ. Енергія, котра виділяється в газовому проміжку за один розрядний імпульс  $W_c \approx 140$  мДж. Значення  $N_e$ ,  $T_e$  та  $W_c$  визначено на основі методики, викладеної в [13]. Як показали дослідження [14], проведені в пласкому міжелектродному проміжку, при якому була можливість візуально спостерігати та фотографувати розряд, за аналогічних умов ( $\delta$ ,  $v$ ,  $d$ ,  $U$ ) ІБР за частот  $f$  до  $\sim 300$  Гц має однорідний (не ниткоподібний) характер, що важливо під час проходження «корисних» для розкладання забруднень плазмохімічних реакцій, бо локально не підвищує температуру газу.

*Розкладання МС.* Зміни концентрації домішки у воді  $K$  в залежності від часу її обробки  $t$ , які було визначено за частот 25, 50, 100 та 215 Гц, представлено на рис. 3 відповідно кривими 1–4.

З залежностей  $K(t)$  видно, що частота  $f$  в діапазоні 50–215 Гц мало впливає на швидкість  $dK/dt$  розкладання домішки. Найбільші зміни значень  $K$  за  $f = 50$ –215 Гц відбуваються перші 5 хвилин обробки. У такому разі розкладається більше половини початкового вмісту МС. У подальшому величина  $dK/dt$  (по модулю) зменшується. Частково 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 зменшуватися швидкість розкладання МС. Але слаба залежність  $K(t)$  від частоти при  $f \geq 50$  Гц та лінійний характер цієї залежності при 25 Гц ( $t \leq 20$  хв) свідчать про більш складний хід змін концентрації МС, ніж дає рівняння (1). Причиною цього може бути утворення вторинних продуктів розпаду МС, які зменшують концентрацію генерованих під час ІБР окиснювачів за рахунок реагування з ними.

Обезбарвлення розчину МС під дією ІБР свідчить про відрив від її молекули груп атомів  $CH_3$  [15], але воно не вказує на руйнування бензольних кілець (БК), що входять до її складу. Опосередкованим показником їхнього руйнування під час обробки згідно [9, 15] може бути збільшення прозорості  $T$  розчину МС для ультрафіолетового світла. Зміни величин  $T$  на довжині хвилі  $\lambda = 292$  нм, якій відповідає максимум поглинання світла бензольними кільцями, в залежності від часу обробки показано на рис. 4. Значення  $T$  розраховувалося за виразом  $T = 100 X/X_0[\%]$ , де  $X$ ,  $X_0$  – величини, які пропорційні інтенсивності світла після його проходження через зразки з розчином МС та чистою водою відповідно. Криві 1–4 відображують залежності, що відповідно було отримано за  $f = 25, 50, 100$  та 215 Гц. Подібно даним рис. 3, величини  $T$  в діапазоні 50–215 Гц слабо залежать від частоти  $f$ . Але на відміну від розкладання МС, яке за 30 хв досягає  $>97\%$ , розщеплення БК за тих

же умов становить лише  $\approx 50\%$ , а при 25 Гц – тільки 23%. Це можна пояснити тим, що БК в основному розкладаються радикалами  $OH$ , окисний потенціал ( $\varphi = 2,7$  В) яких вище, ніж у БК (2,48 В) [9]. В той же час озон, окиснювач з найбільшою концентрацією, що генерується розрядом, не може відігравати роль визначального фактору у розщепленні БК, бо має недостатньо високе значення  $\varphi$  (2,1 В). Утворення радикалів  $OH^*$  під дією ІБР відбувається внаслідок реакцій коливального і обертального збудження молекул води (енергія порогу  $T_n < 1$  еВ), дисоціації ( $T_n \approx 7$  еВ) та іонізації ( $T_n \approx 13$  еВ) [3].

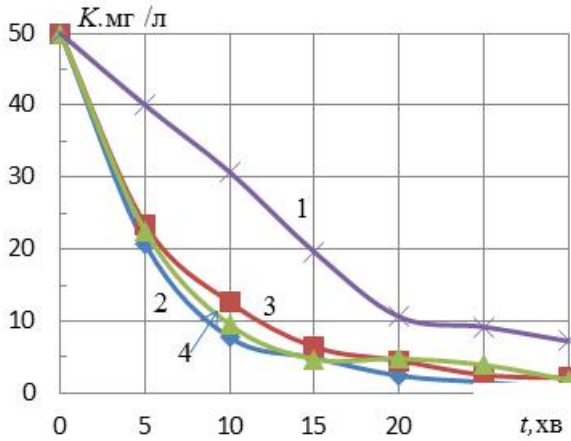


Рис. 3

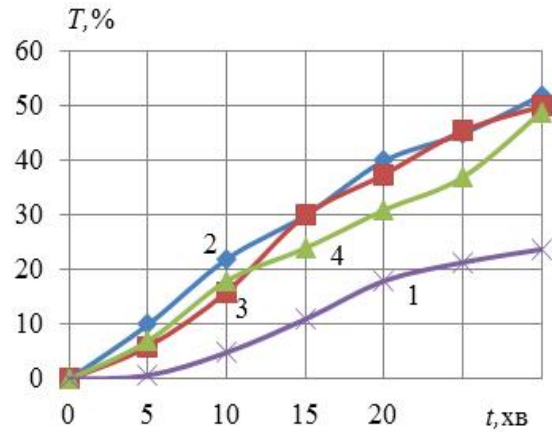


Рис. 4

Але генерація  $OH^*$  через реакції збудження



є найбільш вірогідною через те, що для її проходження потрібні найменші енергії електрона  $T_e$ . Але розкласти домішку та БК радикал  $OH^*$  може також і через ланцюг інших реакцій [15], в яких, зокрема, він утворюється у воді за участі розчиненого в ній озону  $O_3$



Озон, що генерується розрядом, відіграє основну роль в розкладанні МС [6]. Основні реакції, що приводять до його утворення, проходять через дисоціацію молекул кисню



Озон поглинається водою як в самій РК, так і в КО. Визначити кількість генерованого ІБР озону в РК, через яку проходить розчин МС, досить складно, бо розчиняючись у воді, він реагує з домішкою. Щоб оцінити кількість розчиненого у воді озону в самій РК, через трубку 7 (рис. 1) за відсутності розряду від допоміжного генератора озону вводився озон з концентрацією  $K_{zo} = 1,5-5$  мг/л ( $Q_e = 1$  л/хв,  $Q_b = 4$  л/хв). Відбір озону, що пройшов через РК для вимірювання його концентрації  $K_{ozl}$ , проводився через патрубок 12 (рис. 1). Щоб виключити можливий вплив МС через її реакцію з озоном на результати вимірювань, в експерименті використовувалася чиста вода. Залежності  $K_{ozl}(K_{zo})$ , а також зменшення концентрації озону  $\Delta_{pk}(K_{zo})$  після його проходження через РК, представлено на рис. 5 відповідними кривими  $K_{ozl}$  та  $\Delta_{pk}$ . З рисунку видно, що частка поглинутого в РК водою озону у вказаному діапазоні змін  $K_{zo}$  становить 50–70%. Можна припустити, що за наявності у воді МС ця частка буде ще вищою, бо домішка збільшить витрати озону за рахунок реакції з ним.

Для того, щоб визначити спроможність КО поглинати озон, що не встиг прореагувати в РК, було визначено залежності (рис. 6) від частоти ІБР концентрацій озону на її вході  $K_{ozl}$  (патрубок 12)

та виході  $K_{O_2}$  (патрубок 15). Крива  $\Delta_{KO}$  показує різницю між цими концентраціями і свідчить, що за  $f > 25$  Гц доля озону, поглинутого водняним розчином МС, складає близько 60 %. Таким чином, загальна кількість корисно використаного в РК та КО озону може досягати 80 % від генерованого в ІБР.

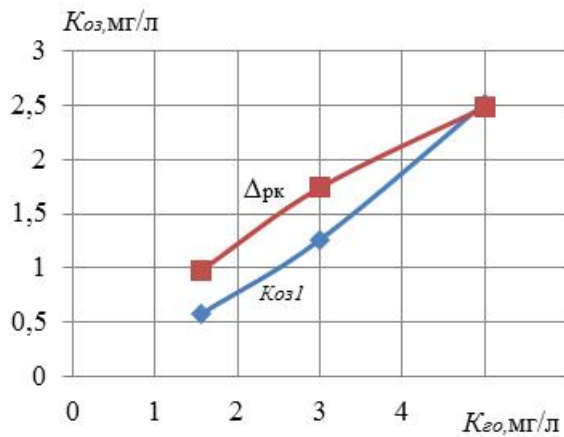


Рис. 5

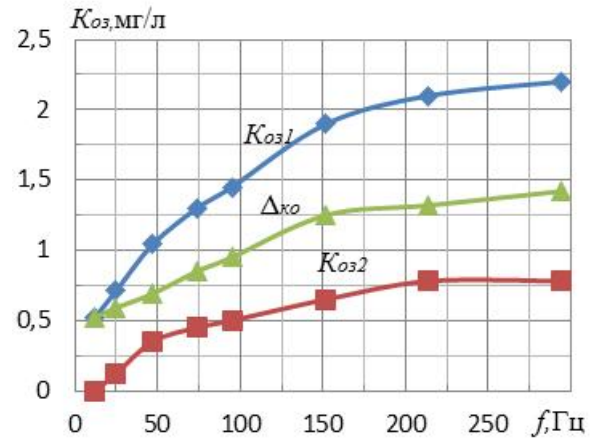


Рис. 6

**Енергоефективність обробки води.** Як вже відмічалось, загальноприйнятим показником енергоефективності електророзрядної обробки води є енергетичний вихід  $Y$ . Для умов цієї роботи значення  $Y$  розраховувалося з виразу

$$Y = \Delta K \frac{V_b}{f W_i \tau}, \quad (8)$$

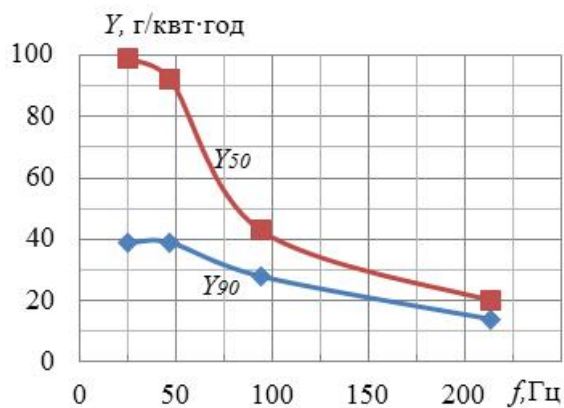


Рис. 7

де  $\Delta K$  – зменшення концентрації домішки в об'ємі води  $V_b$  за час її обробки  $\tau$ .

Для 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 для умов цієї роботи наведено на рис. 7, з якого видно, що зростання  $f$  понад 50 Гц приведе до стрімкого падіння значень  $Y_{50}$  та  $Y_{90}$ . Подібні зменшення  $Y$  за відносно невеликого підвищення  $f$  (тобто збільшенні енергії, що витрачається на

розряд) характерні і для інших досліджень обробки води ІБР та імпульсним коронним розрядами в плівковому [4–6] чи крапельному стані [8–10]. Однозначної відповіді на причини такої закономірності до цього часу немає. Можна припустити, що в основному вони пов'язані з великою кількістю плазмохімічних реакцій у разі ІБР, хід яких взаємозалежний, і одна реакція впливає на іншу, а також частково від термічного нагріву газорозрядного проміжку, в якому проходять ці реакції. Більш високі значення  $Y_{50}$ , ніж  $Y_{90}$ , пояснюється тим, що перші величини отримані за більш високих концентрацій домішки, що ще не встигла розкластися, тому згідно (1) швидкість розщеплення МС у середньому вища під час отримання  $Y_{50}$ , ніж для  $Y_{90}$ . Найбільші значення  $Y_{50}$ , яких було досягнуто в цій роботі  $Y_{50} \approx 95$  г/кВт·год, що на 20–60 % вище за ті, що було отримано в [3–5] під час обробки ІБР води з домішкою МС в плівковому стані.

**Висновки.** Досліджено енергоефективність обробки імпульсним бар'єрним розрядом за частоти його повторення 25–300 Гц модельного зразка води (розчин органічного барвника – метиленової сині) в крапельно-плівковому стані за умов початково однорідного електричного поля, створюваного коаксіальною електродною системою, за відносно великого часу ( $\approx 30$  мс) знаходження крапель в розрядному проміжку. Найбільшу енергоефективність розряд має за малих частот 25–50 Гц, яка дорівнює 95 г розкладеного забруднювача на 1 кВт·год вкладеної в розряд енергії. Ця величина на 20–60 % вища за ту, що була отримана в інших роботах під час обробки імпульсним бар'єрним розрядом води з домішкою метиленової сині при її плівковому русі в розрядній камері.

Енерговитрати на розщеплення бензолних кілець в кілька разів більші. У подальшому задля додаткового підвищення енергоефективності розряду необхідно визначити оптимальні значення енергії розрядного імпульсу та витрат повітря, що помпується через розрядну камеру.

*Роботу виконано за держбюджетною НДР «Бар'єр-2» (КПКВК 6541030).*

1. Vanraes P., Nikiforov A.Y., Leys Ch. Electrical Discharge in Water Treatment Technology for Micropollutant. *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*. Chapter 15. 2016. 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 Chemical Plasma Process*. 2010. No 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. No 236. Pp. 348–363. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.090>
4. Magureanu M., Piroi D., Mandache N.B., Parvulescu V. Decomposition of methylene blue in water using a dielectric barrier discharge: Optimization of the operating parameters. *Journal of Applied Physics*. 2008. No 104. Pp. 103306-1–103306-7. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3021452>
5. 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. No 192. Pp. 763–771. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.086>
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. Pokryvailo A., Wolf M., Yankelevich Y., Wald S., Grabowski L.R., Van Veldhuizen E.V.M., Rutgers W.R., Reiser M., Glock B., Eckhardt T., Kempnaers P., Welleman A. High-power pulsed corona for treatment of pollutants in heterogeneous media. *IEEE transactions on plasma science*. 2006. Vol. 34. No 5. Pp. 1731–1743. DOI: <https://doi.org/10.1109/TPS.2006.881281>
8. 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. Iss. 8. Pp. 2327–2334. DOI: <https://doi.org/10.1109/TPS.2013.2271319>
9. 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. DOI: <https://doi.org/10.1109/TPS.2018.2825468>
10. Song Jiang, Yiyong Wen, 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. No 4. Pp. 1866–1871. DOI: <https://doi.org/10.1109/TDEI.2015.7179142>
11. 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. Т. 309. № 2. С. 108–113.
12. 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. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2825576>
13. 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. Iss. 12. Pp. 3064–3069. DOI: <https://doi.org/10.1109/TPS.2017.2760888>
14. Божко І.В., Берека В.О. Однорідність імпульсного бар'єрного розряду в атмосферному повітрі за присутності води в краплинно-плівковому стані. *Технічна електродинаміка*. 2019. № 5. С. 17–20. DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2019.05.017>
15. 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.05.041>
16. Божко І.В., Карлов О.М., Кондратенко І.П., Чарний Д.В. Розробка комплексу для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом. *Технічна електродинаміка*. 2017. № 6. С. 80–87. DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2017.06.080>

## RESEARCH OF ENERGY EFFICIENCY OF PROCESSING BY PULSE BARRIER DISCHARGE OF WATER IN A DROP-FILM STATE

V.O. Bereka, I.V. Bozhko, I.P. Kondratenko

Institute of Electrodynamics National Academy of Sciences of Ukraine,

pr. Peremohy, 56, Kyiv, 03057, Ukraine.

E-mail: [ws77@ukr.net](mailto:ws77@ukr.net)

The energy efficiency of a pulsed barrier discharge in air was investigated when it treated a model water sample in a drop-film state containing an organic dye (methylene blue) with an initial concentration of 50 mg/l. The water consumption was 4 l/min, the characteristic droplet diameter was ~1 mm. Water treatment was carried out in a coaxial discharge chamber with a gas gap of 3.2 mm and additionally in an ozonation chamber. The discharge was generated by short ~ 100 ns voltage pulses of ~26 kV, which provided a current density with an amplitude of ~ 1.3 A/cm<sup>2</sup> and a pulse energy of ~ 140 mJ. The time of decomposition of the impurity and the energy efficiency of the discharge were investigated as a function of the pulse repetition rate of 25–300 Hz. The discharge had the highest energy efficiency at frequencies of 25–50 Hz, at which the energy yield corresponding to 50% decomposition of the impurity is about 100 g/kW h. It is shown that most of ozone, one of the main oxidants generated by the discharge, dissolves in water in the discharge chamber. The concentration of ozone at the outlet from the discharge chamber can reach 2.2 mg/l. The remaining ozone is absorbed by the model solution (about 60%) in the ozonation chamber. References 16, figures 7.

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

1. Vanraes P., Nikiforov A.Y., Leys Ch. Electrical Discharge in Water Treatment Technology for Micropollutant. *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*. Chapter 15. 2016. 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 Chemical Plasma Process*. 2010. No 30. Pp. 21–31. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11090-009-9202-2>.

3. Bo Jiang, Jingtang Zheng, Shi Qiu, Qinhuai Zhang, Zifeng Yan, Qingzhong Xue. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2014. No 236. Pp. 348–363. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2013.09.090>

4. Magureanu M., Piroi D., Mandache N.B., Parvulescu V. Decomposition of methylene blue in water using a dielectric barrier discharge: Optimization of the operating parameters. *Journal of Applied Physics*. 2008. No 104. Pp. 103306-1–103306-7. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3021452>

5. 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. No 192. Pp. 763–771. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.086>

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. No 6. Pp. 89–97. (Ukr) DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2018.06.089>

7. Pokryvailo A., Wolf M., Yankelevich Y., Wald S., Grabowski L.R., Van Veldhuizen E.V.M., Rutgers W.R., Reiser M., Glock B., Eckhardt T., Kempenaers P., Welleman A. High-power pulsed corona for treatment of pollutants in heterogeneous media. *IEEE transactions on plasma science*. 2006. Vol. 34. No 5. Pp. 1731–1743. DOI: <https://doi.org/10.1109/TPS.2006.881281>

8. 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. Iss. 8. Pp. 2327–2334. DOI: <https://doi.org/10.1109/TPS.2013.2271319>

9. 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. DOI: <https://doi.org/10.1109/TPS.2018.2825468>

10. Song Jiang, Yiyong Wen, 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. No 4. Pp. 1866–1871. DOI: <https://doi.org/10.1109/TDEI.2015.7179142>

11. 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. *Bulleten Tomskoho Politekhnikeskoho Instituta*. 2006. Vol. 309. No 2. Pp. 108–113 (Rus).

12. 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. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.2825576>

13. 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. Iss. 12. Pp. 3064–3069. DOI: <https://doi.org/10.1109/TPS.2017.2760888>

14. Bozhko I.V., Bereka V.O. Uniform of pulse barrier discharge in the air of atmospheric pressure in the presence of water in a drop-film condition. *Tekhnichna Elektrodynamika*. 2019. No 5. Pp. 17–21 (Ukr). DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2019.05.017>

15. 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2010.05.041>

16. Bozhko I.V., Karlov A.N., Kondratenko I.P., Charnyj D.V. Development of complex for water treatment with pulse barrier discharge. *Tekhnichna Elektrodynamika*. 2017. No 6. Pp. 80–86. (Ukr.) DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2017.06.080>

Надійшла 28.12.2020  
Остаточний варіант 29.03.2021