

ЕФЕКТИВНІСТЬ ОБРОБКИ ВОДНОГО РОЗЧИНУ МЕТИЛЕНОВОЇ СИНІ ІМПУЛЬСНИМ БАР'ЄРНИМ РОЗРЯДОМ НА ЙОГО ПОВЕРХНЮ

І.В. Божко*, канд.техн.наук, І.П. Кондратенко**, член-кор. НАН України

Інститут електродинаміки НАН України,

пр. Перемоги, 56, Київ, 03057, Україна.

*E-mail: ws77@ukr.net, ** e-mail: dep7ied@ukr.net

У роботі вивчався вплив параметрів імпульсного бар'єрного розряду та витрат і виду газів на ефективність розкладання метиленової сині у воді внаслідок дії на поверхню розчину такого розряду. Обробка плівки води товщиною ~0,1 мм проходила в коаксіальній камері при помпуванні через неї повітря або азоту атмосферного тиску за швидкості наростання імпульсів розрядної напруги $\approx 3 \cdot 10^{11}$ В/с. Досліджено вплив енергії і частоти повторення розрядних імпульсів, а також параметрів руху рідини та газу через розрядну камеру на енергоефективність обробки води. Встановлено, що для отримання найбільших значень енергетичного виходу імпульсного бар'єрного розряду обробку води необхідно проводити при параметрах розряду та швидкості руху повітря в розрядній камері ~ 1 см/с, що забезпечують у ній концентрацію озону до $\approx 1,5$ мг/л. Найвищий енергетичний вихід імпульсного бар'єрного розряду, який було отримано в цій роботі, при обробці водного розчину метиленової сині з початковою концентрацією 50 мг/л при 65% її розкладанні складає 87 г/кВт·год. Доведено, що головними окисниками забруднювача є озон та гідроксильний радикал, відносна участь яких у деградації метиленової сині оцінюється в пропорції приблизно 4:1. Після закінчення дії розряду протягом ще ~ 50 годин проходить подальше окислення забруднювача, що помітно зменшує його концентрацію (до 10%), яке пов'язується з утворенням внаслідок розряду пероксиду водню у воді. Бібл. 12, рис. 12.

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

Забруднення води через антропогенний вплив на навколишнє середовище та здоров'я людей є сьогодні актуальною проблемою. Одним із основних видів забруднювачів стічної води є органічні речовини. Відносно простим і дешевим методом очищення води від них є її біообробка. Проте існує багато високотоксичних органічних домішок, для розкладання яких цей метод не є ефективним. До таких шкідливих речовин належать органічні барвники, котрі згідно з світовою статистикою [1] складають 15% від усіх шкідливих речовин, які треба знешкодити перед їхнім попаданням у водні екосистеми. Обробку води з такими забрудненнями можна проводити з використанням технологій, що використовують передові окисні процеси (advanced oxidation processes – AOP) [1, 2]. AOP – є інноваційним інструментом, що дає змогу вводити енергію безпосередньо в зону, де потрібно розкладання забруднювачів. Імпульсний бар'єрний розряд (ІБР) на поверхню води, який генерує низькотемпературну плазму на межі “газ–рідина”, є видом AOP, в яких утворюються високоактивні частинки з окисними потенціалами ϕ вище, ніж у кисню O_2 (1,2 В): пероксид водню H_2O_2 (1,8 В), озон O_3 (2,1 В), гідроксильний радикал OH^* (2,7 В) (символ * означає, що частинка знаходиться у високоенергетичному збудженому стані). Присутність цих речовини та їхня концентрація є визначальними факторами для окиснювання забруднень у воді [1,2]. За останні десятиріччя було проведено значну кількість досліджень обробки води ІБР [1–7], що мали як наукову, так і прикладну направленість.

Аналіз механізмів розкладання органічних домішок у воді [1,2] показує, що основні окиснювачі (O_3 , OH^* та H_2O_2) утворюються під дією ІБР внаслідок ланцюга плазмохімічних реакцій у газі та воді. Напрямок цих реакцій та їхня інтенсивність визначаються параметрами розряду в газовій частині міжелектродного проміжку. Так, наприклад, реакції, внаслідок яких утворюється озон у газі, що містить кисень,



можливі тільки тоді, коли енергія електрону e , яку він отримує в електричному полі, буде вища за енергію порогу (5,14 еВ), яка потрібна для дисоціації кисню (1). Швидкість утворення O^* відповідає рівнянню

$$d[O^*]/dt = k[n_e][O_2], \quad (3)$$

© Божко І.В., Кондратенко І.П., 2018

ORCID ID: * <http://orcid.org/0000-0002-7955-246X>; ** <http://orcid.org/0000-0003-1914-1383>

де $[O^*]$, $[O_2]$, $[n_e]$ – відповідно концентрації O^* , O_2 та електронів, k – константа швидкості реакції (1), яка експоненційно зростає з напруженістю електричного поля E у газі [6].

У свою чергу вклад реакційних частинок у розкладання домішок у воді залежить не тільки від їхнього потенціалу φ , а й від їхніх концентрацій. Так, наприклад, при реакції окислення домішки D озоном



Згідно з основним рівнянням хімічної кінетики швидкість зменшення концентрації домішки $[D]$ буде дорівнювати

$$d[D]/dt = -k_p[D][O_3], \quad (5)$$

де k_p – константа швидкості реакції (5), яка залежить від окисного потенціалу озону та виду домішки, $[O_3]$ – концентрація озону, t – час. Таким чином, з (3) – (5) випливає, що напруженість електричного поля E є одним із головних параметрів, який визначає швидкість деструкції домішки під дією ІБР.

Критерієм доцільності практичного використання технологій з АОР при обробці води є їхня енергоефективність Y , що визначається як кількість (маса) розкладеного забруднювача при 1 квт·год витраченої для цього енергії і яка в [1, 2] називається енергетичним виходом (energy yield). Встановлено [1–8], що величина Y залежить від багатьох факторів: параметрів ІБР (напруги, швидкості її зростання, частоти повторення імпульсів), виду та геометрії розрядної камери, в якій проходить обробка води, способу введення в неї рідини та газу і їхніх видів, концентрації та виду домішки, присутності каталізатора та інших умов. Однак при використанні ІБР існує загальна особливість, яка полягає в тому, що зростання питомої енергії, витраченої на обробку води, після певної межі призводить до зменшення значень Y [5, 7, 8]. Спроби пояснення такої закономірності були у [5, 7], але повної ясності в цьому питанні немає і це треба зробити. Крім цього, незважаючи на те, що механізми деградації домішок під дією ІБР більш-менш зрозумілі, відносна участь головних окиснювачів у цьому процесі не має певної кількісної оцінки, що в значній мірі може гальмувати розробку промислової установки для обробки води.

Метою цієї роботи є визначення впливу параметрів ІБР та інших чинників та їхньої ролі для досягнення максимальної енергоефективності обробки водного розчину органічної речовини під дією ІБР на його поверхню, а також оцінка відносного вкладу основних окиснювачів (O_3 , OH^ , H_2O_2) у розкладання органічної домішки.*

Експериментальна установка. До її складу входять генератор імпульсів (ГІ), розрядна камера (РК), генератор озону (ГО), комплекс для діагностики параметрів розрядних імпульсів та вимірювання концентрацій домішки у воді та озону в газі, а також пристрої для помпування води та газу через РК і вимірювання їхніх витрат.

ГІ забезпечував уніполярні імпульси напруги амплітудою до 30 кВ зі швидкістю її зростання $\approx 3 \cdot 10^{11}$ В/с та частотою повторення f до 1 кГц. Енергія імпульсів регулювалася шляхом зміни напруги U_0 джерела постійного струму, яке живило ГІ. РК була коаксійного типу з внутрішнім електродом у вигляді трубки з нержавіючої сталі, яка мала зовнішній діаметр $d_1 = 32,6$ мм. Роль діелектричного бар'єра виконувала трубка з електротехнічного скла з внутрішнім та зовнішнім діаметрами $d_1 = 37,4$ мм та $d_2 = 39$ мм відповідно. Поверх неї був щільно нанесений шар алюмінієвої фольги, який служив другим (високовольтним) електродом. Довжина електродів становила $L = 250$ мм. Вода після надходження у вертикально встановлену РК рівномірною плівкою ($\sim 0,1$ мм) стікала вниз по внутрішньому електроду. Більш детальна інформація щодо ГІ та РК викладена у [8]. Осцилограми напруги та струму через РК записувалися з використанням осцилографа TDS 1012 та датчиків напруги P6015 і струму P6021.

Як модельний зразок забрудненої води використовувався розчин метиленової сині (МС) у дистильованій воді з початковою концентрацією $K_0 = 50$ мг/л. МС ($C_{16}H_{18}ClN_2S$) належить до органічних барвників, які використовуються на практиці. У склад МС входять групи молекул зі стійкими кільцевими зв'язками (бензолні кільця), через що вода з такими домішками важко піддається очищенню звичайними методами (окисненню реагентами, що містять хлор, та біообробці). Концентрації МС у воді та озону в газовій атмосфері РК визначалися за допомогою монохроматора МДР – 23 по поглинанню світла в цих середовищах на довжинах хвиль $\lambda = 665$ та 254 нм відповідно. Вміст нітратів, що утворювалися у воді внаслідок дії на неї ІБР, знаходився фотокolorиметром AQ4000 за відповідною для цього методикою.

Дослідження проводилися при кімнатній температурі (290–293 К) та атмосферному тиску газів (повітря та технічний азот чистоти 99,5%) у РК. Початковий об'єм необробленої води складав 150 – 300 мл. Після її проходження через РК із ІБР для аналізу відбиралася проба (10 мл) і процес оброб-

ки повторювався. Число таких циклів складало $n = 1 \div 25$. Товщина плівки води δ та час її обробки τ_o

ІБР знаходилися з рівняння [4]

$$\delta = \left(\frac{3v_k Q_e}{\pi g d_1} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (6)$$

де v_k , Q_e – кінематична в'язкість води та її витрати відповідно, g – прискорення вільного падіння,

$$\tau_o = \pi L d_1 \delta n / Q_e. \quad (7)$$

Результати розрахунків по (6), (7) показують, що при зростанні витрат води у тих самих межах, при яких велися дослідження ($Q_e = 15-75$ мл/хв), величина δ збільшувалася в діапазоні 0,1–0,15 мм, а час її обробки за один цикл зменшувався від 8,8 до 3 с.

Результати досліджень та їхній аналіз. *Параметри розряду.* Стійкий ІБР починає існувати за напруги на РК $U \approx 7,6$ кВ, коли $U_0 \approx 140$ В. Характерний для ІБР вигляд осцилограм струму $i(t)$ та напруги $u(t)$ показано на рис. 1. Вони були отримані за таких умов: $U_0 = 240$ В, $f = 48$ Гц, витрати води та повітря відповідно $Q_e = 30$ мл/хв і $Q_z = 0,8$ л/хв. Крива $i(t)$ показує, що імпульс струму складається з двох частин: прямого струму з амплітудою $I_{m1} = 190$ А тривалістю $\tau_1 \approx 120$ нс та зворотного з величинами $I_{m2} = 70$ А і $\tau_2 \approx 150$ нс. Швидкість наростання напруги під час прямого імпульсу струму становить $\approx 3 \cdot 10^{11}$ В/с, а її амплітуда – $U_{m1} = 9,4$ кВ. Для моменту часу, коли $i(t) = I_{m1}$, концентрація та середня енергія електронів у газовому проміжку РК становлять відповідно $N_e = 3,2 \cdot 10^{11}$ см⁻³ та $T_e = 2,6$ еВ. Енергія, що виділяється у цьому проміжку за один розрядний імпульс, $W_z = 88$ мДж. Ці значення були отримані на основі методики, викладеної у [9]. У межах варіювання параметрів $f = 10-250$ Гц, $Q_e = 15-70$ мл/хв, $Q_z = 0,1-2$ л/хв та видів газів,

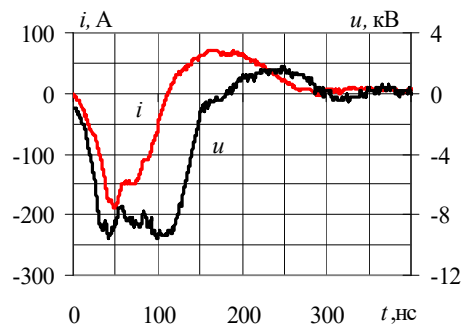


Рис. 1

при яких проводилися дослідження, величини N_e , T_e та W_z змінювалися у незначній мірі (<5%).

Зміни концентрації МС у воді K в залежності від числа циклів n показано на рис. 2 маркерами, які з'єднані згладжувальною пунктирною кривою K ($U_0 = 240$ В, $f = 12$ Гц, $Q_e = 45$ мл/хв, $Q_z = 0,8$ л/хв). За цих умов при кожному проходженні води через РК час її обробки згідно з (7) становив 4,1 с. Усі криві, представлені на рис. 2, фактично показують зміни в часі відповідних параметрів внаслідок дії ІБР. Із залежності $K(n)$ видно, що найбільші зміни величин K відбуваються під час перших циклів. Такий ефект є передбачуваним, бо зі зменшенням концентрації домішки згідно з (5) зменшується швидкість її розкладання. За 6 циклів, що відповідають загальному часу обробки 24,6 с, значення K спадає на порядок. Виміри K робилися приблизно через годину після закінчення дії на воду ІБР. Але, як показали дослідження, помітне зниження величин K , хоча і відносно повільно, продовжується ще майже дві доби після обробки води ІБР. Значення концентрацій МС, які були виміряні через час $t_e = 50$ год, представлені на рис. 2 кривою K_t . Як видно з цього рисунка, найбільша різниця $K - K_t \approx 5$ мг/л характерна для перших двох циклів. Ефект зменшення концентрації МС у воді після закінчення дії ІБР пояснюється [3,4] присутністю у воді стійкої у порівнянні з OH^* та O_3 окисної речовини (пероксиду водню), яка утворилася під час ІБР.

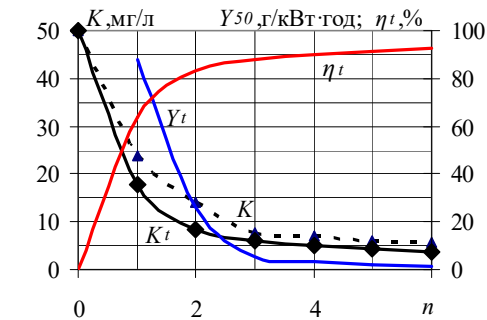


Рис. 2

Для зручності подальшого розгляду та аналізу результатів досліджень доцільно користуватися параметром η , що характеризує відносну ступінь обробки води і обчислюється за виразом $\eta = (\Delta K_n / K_o) \cdot 100\%$, де $\Delta K_n = K_o - K_n$ – зменшення концентрації МС після n циклів обробки. На рис. 2 крива η_t відображує значення η , отримані через час t_e після дії на воду ІБР. З неї видно, що після першого циклу обробки $\eta_t = 65\%$, а при $n = 6$ $\eta_t = 92\%$. Подальше збільшення числа циклів показало, що при $n = 15$ величина η_t досягає 99%.

Як вже зазначалося, загальноприйнятим показником енергоефективності обробки води є енергетичний вихід Y , який визначався за виразом $Y = \Delta K_1 Q_e f^{-1} W_z^{-1}$, де ΔK_1 – зменшення концентрації за

один цикл обробки. З представленої на рис. 2 залежності $Y_t(n)$ видно, що найвищу енергоефективність ІБР має під час першого циклу обробки ($Y_t = 87$ г/кВт·год). Ця величина на 20–60% вища за ту, що була отримана у схожих умовах обробки ІБР води з домішкою МС у роботах [3–5]. При зростанні числа циклів величина Y_t різко зменшується, що можна пояснити зменшенням майже втричі після першого циклу концентрації МС, внаслідок чого швидкість реакції окислення домішки згідно з (5) повинна у стільки ж разів впасти.

Вплив умов обробки води на параметри η та Y . На рис. 3 відповідними кривими відображені зміни величин η , Y та енергії W_z в залежності від напруги U_0

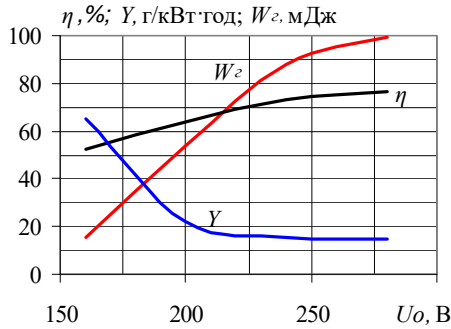


Рис. 3

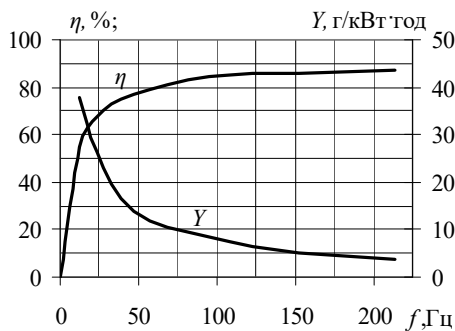


Рис. 4

Про роль впливу витрат води при її обробці ІБР свідчать результати досліджень, які показані на рис. 5 ($U_0 = 240$ В, $f = 48$ Гц, $Q_2 = 0,8$ л/хв, $n = 1$), з якого видно, що зі збільшенням величини Q_2 значення η практично лінійно зменшуються. При цьому енергетичний вихід Y навпаки квазілінійно зростає. Такий хід залежностей $\eta(Q_2)$ та $Y(Q_2)$ можна пояснити тим, що зі зростанням витрат води зменшується час τ_0 по (7), і тому величина η стає меншою. При цьому в середньому по довжині РК концентрація МС стає більшою, внаслідок чого збільшується згідно з (5) швидкість розкладання домішки, що призводить до зростання значень Y .

Витрати газу (повітря) Q_2 мають великий вплив на параметри обробки води ІБР, оскільки вони суттєво впливають на вміст озону в камері, який є однією з основних речовин, що окислює МС. Залежності концентрації озону K_{O_3} на виході з РК від напруги U_0 при витратах повітря $Q_2 = 0,1, 0,8$ та 2 л/хв показані на рис. 6 відповідно кривими 4–6 ($f = 48$ Гц, $Q_6 = 30$ мл/хв, $n = 1$). Вони вказують на те, що за одних і тих самих умов зростання Q_2 спричиняє зменшення величин K_{O_3} , котре призводить до падіння значень η . Про це на рис. 6 свідчать криві 1–3, які відповідають залежностям $\eta(Q_2)$, отриманим при $Q_2 = 0,1, 0,8$ та 2 л/хв відповідно. При витратах $Q_2 = 0,1$ л/хв, яким відповідають найбільші значення η у РК, швидкість руху газу становить близько 1 см/с.

зміни величин η , Y та енергії W_z в залежності від напруги U_0 ($f = 48$ Гц, $Q_6 = 30$ мл/хв і $Q_2 = 0,8$ л/хв, $n = 1$). З рисунка видно, що при зростанні U_0 у межах 160–280 В величина η монотонно збільшується від 52 до 78%, а значення Y зменшуються. Особливо різке падіння Y (більш ніж у 3 рази) відбувається при підйомі напруги U_0 до 200 В. Тому з точки зору отримання високої енергоефективності обробку води ІБР доцільно проводити при якомога менших значеннях U_0 . Зростання енергії W_z при збільшенні U_0 до ≈ 240 В має лінійний характер, але при вищих напругах темп її наростання зменшується, що пов'язано з особливостями роботи ГТ.

Вплив частоти повторення розрядних імпульсів f представлено на рис. 4 ($U_0 = 240$ В, $Q_6 = 30$ мл/хв, $Q_2 = 0,8$ л/хв, $n = 1$). Він свідчить про те, що спочатку при зростанні частоти ступінь обробки стрімко збільшується, досягаючи при $f = 25$ Гц величини $\eta = 70\%$. При подальшому її зростанні темп наростання η зменшується, а при $f > 125$ Гц частота практично не впливає на η . Енергоефективність обробки води з підйомом частоти невпинно зменшується. Особливо стрімке падіння величини Y (втричі) спостерігається у діапазоні 10–50 Гц. Таким чином, для одночасного отримання високих показників η та Y обробку води доцільно вести при малих частотах (10–25 Гц).

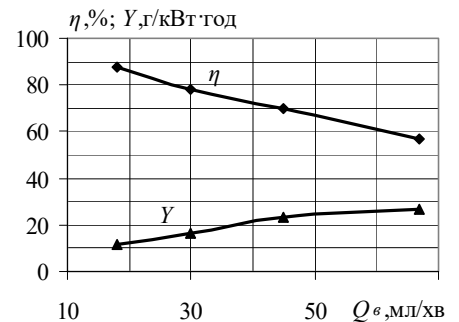


Рис. 5

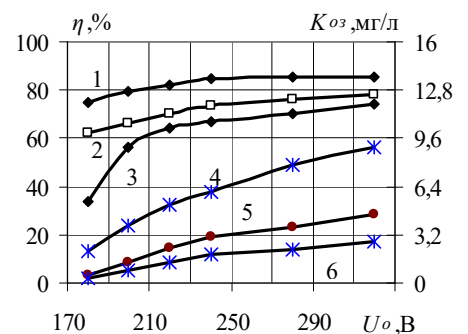


Рис. 6

ІБР у газі, який містить азот, генерує в ньому оксиди NO , NO_2 , що ініціює утворення у воді нітратів (іонів NO_3^-) [1]. Залежність їхньої концентрації K_n від питомої енергії $W_n = \eta f W_e Q_e^{-1}$, що була ви-

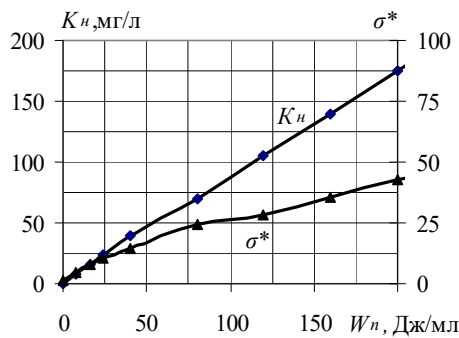


Рис. 7

трачена на обробку дистильованої води, має лінійний характер, рис. 7. Присутність нітратів у воді є небажаним, бо вони взаємодіють з окисниками, котрі попадають у воду під дією ІБР. Це зменшує їхню концентрацію і, як наслідок, знижує швидкість розкладання домішки [1]. Крім цього, відповідно до вимог щодо питної води, які існують у країнах ЄС, вміст у ній нітратів не повинен перевищувати $K_{нд} = 45$ мг/л. Для умов цієї роботи за кожен цикл обробки при $U_0 = 240$ В, $f = 48$ Гц, $Q_e = 30$ мл/хв, $Q_c = 0,8$ л/хв ($W_n = 8$ Дж/мл) величина K_n зростає на 7,2 мг/л. Це означає, що при $n=6$, коли $W_n = 48$ Дж/мл, концентрація нітратів стає більшою допустимого значення $K_{нд}$. Це слід враховувати при обробці ІБР питної води. У випадку стічної води допустимий вміст нітратів може бути значно вищим.

Про зростання у воді кількості іонів NO_3^- під час дії на неї ІБР свідчать збільшення у 40 разів відносної величини питомої електропровідності $\sigma^* = \sigma/\sigma_0$ (σ_0 , σ – питома електропровідність необробленого та обробленого розчину МС відповідно) при зміні W_n у межах 0–200 Дж/мл (рис. 7), а також його кислотності [1], яка характеризується величиною рН. Цей параметр має значний вплив на хід окисних реакцій у воді [1, 2]. Оцінки, проведені на основі результатів [1], показали, що при зростанні W_n до 200 Дж/мл значення рН буде зменшуватися від 6,3 до 3,5.

Механізм розкладання МС у воді внаслідок дії на неї електричних розрядів розглядався у ряді праць [1–4], серед яких слід виділити роботу [1], де на основі експериментальних досліджень, виконаних із залученням методів мас-спектрометрії, інфрачервоної спектрометрії та іонної хроматографії, найбільш повно показано весь шлях роздрібнювання МС під дією ІБР від її первинного стану до мінералізації. На рис. 8 показана структурна формула молекули МС. В її деструкції умовно можна виділити кілька етапів [1], на яких рвуться старі зв'язки між відповідними групами атомів і утворюються нові. Спочатку при розчиненні МС у воді від молекули відривається атом Cl . Розрив зв'язків на цьому (нульовому) етапі та наступних на рис. 8 умовно показані лініями з цифрами. Після включення ІБР на першому етапі відокремлюються групи CH_3 , які мають найменшу енергію зв'язку з остовом молекули МС. У структурі, що після цього залишилася, найбільш слабкими стають зв'язки атомів S та N у середньому кільці. Тому через взаємодії з окиснюваними сполуками це кільце розривається (другий етап). Дві одиночні кільцеві структури з приєднаними до них групами атомів H_2N , що після цього утворилися, руйнуються на третьому етапі, бо мають найбільшу енергію зв'язку в молекулі МС. Результатом повного розкладання МС є іони NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- та молекули C , CO_2 , H_2O .

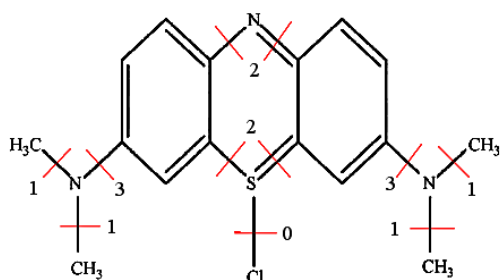


Рис. 8

Згідно з [5] серед головних окиснювачів, які визначають ефективність обробки води з органічними домішками, найбільш впливовим є озон. Існує багато плазмохімічних реакцій у газовому проміжку РК, де озон генерується під дією ІБР. Але до основних слід віднести (1), (2) [1, 2]. Розкласти домішку він може внаслідок як прямої реакції (4), так і через ланцюг інших реакцій [1], в яких зокрема утворюється високоактивний гідроксильний радикал OH^*



Для того, щоб оцінити окремий вплив озону на розкладання МС без впливу на цей процес OH^* та H_2O_2 , які виникають у газовому проміжку РК під час ІБР, була знята залежність η від концентрації озону K_{oz1} , рис. 9, який у складі повітря подавався на вхід РК від ГО ($Q_e = 30$ мл/хв і $Q_c = 0,8$ л/хв, $n = 1$). З рисунка видно, що збільшення K_{oz1} до $\approx 1,5$ мг/л призводить до стрімкого зростання η , а в подальшому воно практично не впливає на ступінь обробки. На рис. 9 також приведені залежності концентрації озону на виході РК (крива K_{oz2}) та зменшення концентрації озону під час його проходження через камеру: $\Delta K_{oz} = K_{oz1} - K_{oz2}$. Величина ΔK_{oz} , як видно з рисунка, зі збільшенням K_{oz1} понад 0,5

мг/л слабо зростає і складає 0,3–0,6 мг/л. Це вказує на те, що тільки така відносно мала частина озону, який надходить у РК, потрапляє у воду, де взаємодіє з МС. Цей висновок також підтверджують результати досліджень, рис. 10, в яких при ІБР ($U_0 = 240$ В, $Q_6 = 30$ мл/хв, $Q_2 = 2$ л/хв, $n = 1$) вимірювалися значення $K_{O_3 2}$ в залежності від f , коли через РК проходила дистильована вода – крива 2, та розчин МС – крива 3. Різниця в цих концентраціях не перевищує 0,6 мг/л. У випадку з дистильованою водою величини $K_{O_3 2}$ більші, бо озон не витрачається на розкладання МС. При $f \approx 55$ Гц величина η досягає 80% (крива 1). При цьому концентрація озону на виході РК становить $\approx 2,2$ мг/л. Якщо при-

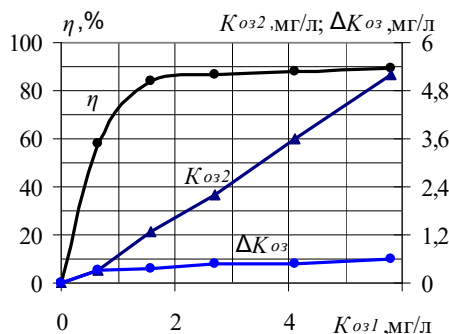


Рис. 9

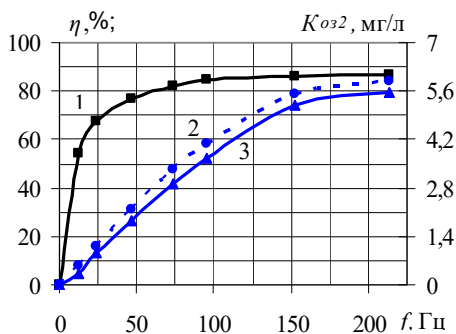


Рис. 10

пустити, що при ІБР концентрація озону в повітрі від його входу до виходу з РК наростає лінійно, то середнє значення концентрації в ній буде дорівнювати 1,1 мг/л. Коли повітря з озоном такої концентрації подавати на вхід

РК від ГО, то ступінь розкладання МС буде також $\approx 80\%$ (рис. 9, крива η). З цього можна зробити висновок, що озон є головним окиснювачем МС і для умов цієї роботи (конструкція РК, витрати води та повітря) для досягнення високих значень Y параметри ІБР повинні бути такі, щоб обробка води проводилася при концентрації озону на рівні 1,5 мг/л. Для забезпечення такої концентрації озону питомий енерговнесок $W_{zn} = fW_2Q_2^{-1}$ під час ІБР у повітря, що проходить через РК, не повинен перевищувати ~ 100 Дж/л. Подальше його збільшення може призвести до зростання продуктивності РК (кількості обробленої води за одиницю часу), але при цьому різко зменшується енергоефективність ІБР.

Розрахунки показують, що на розкладання 1 г МС (при $K_0 = 50$ мг/л) витрачається $\approx 0,8$ г озону. Якщо не враховувати непродуктивні втрати озону при обробці води, то при характерній енергетичній ціні генерації озону з осушеного повітря, яка дорівнює 90 г/кВт·год, енергоефективність розкладання МС озоном, який подається від ГО, складає понад 100 г/кВт·год.

Для того, щоб оцінити окремих вплив радикалів OH^* , що виникають у газі під час ІБР, на розкладання МС у воді без участі озону, були проведені дослідження, коли у РК замість повітря подавався азот. У цих дослідженнях у межах точності вимірювання концентрації озону ($\sim 0,01$ мг/л) на виході з РК його не було виявлено. Через те що в РК подається вода, її пара завжди присутня в газовій атмосфері камери. Утворення радикалів OH^* під дією ІБР відбувається внаслідок реакцій коливального і обертального збудження молекул води (енергія порогу $E_n < 1$ еВ), дисоціації ($E_n \approx 7$ еВ) та іонізації ($E_n \approx 13$ еВ) [2]. Але генерація OH^* через реакції збудження



є найбільш вірогідною, через те, що для її проходження потрібні найменші енергії електрона E_n .

Хоча електричні параметри ІБР зі зміною повітря на азот практично не змінюються, ступінь розкладання МС при малому числі циклів обробки суттєво відрізняються.

Про це свідчить рис. 11 ($U_0 = 240$ В, $f = 48$ Гц, $Q_6 = 30$ мл/хв, $Q_2 = 0,8$ л/хв), на якому суцільними лініями показані залежності $\eta(n)$, які відповідають повітряній (крива 1) та азотній (крива 2) атмосферам у РК. Із порівняння цих кривих видно, що для досягнення 90% величини η при використанні повітря потрібно один цикл обробки, а азоту – в п'ять разів більше. В обох випадках присутній ефект подальшої хімічної післядії речовин, що утворилися в результаті ІБР, причому в випадку азоту він проявляється у більшій мірі. Це видно із залежностей

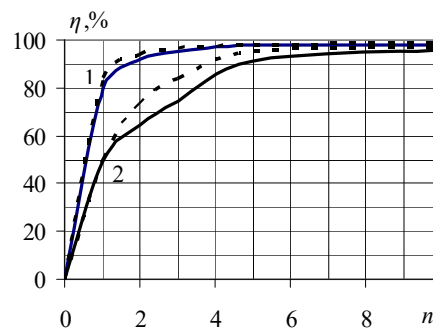


Рис. 11

$\eta(n)$, знятих через 50 годин після закінчення ІБР, і показаних на рис. 11 пунктиром.

Відносно меншу участь OH^* ніж озону в деструкції МС можна пояснити наступним чином. Як видно з (6), швидкість реакції залежить від значення k_p та концентрації реагуючих речовин. Концентрація OH^* відразу після закінчення ІБР за даними роботи [10] складає $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а концентрація молекул $O_3 - (1,25 \div 2,5) \cdot 10^{16}$ (при $k_{O_3} = 1-2 \text{ мг/л}$). І хоча концентрація OH^* на два порядки нижче, ніж у озону, завдяки тому, що константа швидкості реакції k_p при окисленні органічних речовин (наприклад, бензолу, хлорбензолу, метанолу тощо) радикалом OH^* на 9 порядків вища, ніж при окисленні озonom [11], можна було б чекати більшої швидкості розщеплення МС радикалами OH^* ніж озonom. Цього не спостерігається, бо через короткий час життя OH^* ($\sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}$) [10] їхня дифузія із плазмової зони у воду є обмеженою [2]. Оцінки показують, що для умов цієї роботи у безпосередньому окисленні МС бере участь тільки $\sim 10^{-5} \%$ молекул OH^* від тієї кількості, що була утворена під час ІБР. Але через рекомбінацію цих частинок утворюється пероксид водню H_2O_2 [1, 2, 4], який сприяє деструкції МС. Його концентрація при збільшенні питомої енергії витраченої на обробку води бар'єрним розрядом W_n у межах 0–240 Дж/мл лінійно наростає від 0 до 12 мг/л [4].

Пряме окислення органічних домішок у воді пероксидом водню незначне [2]. Однак завдяки його наявності помітно збільшується сумарний ефект від дії ІБР, бо у воді завдяки різним реакціям (наприклад, дисоціації, фотолізу) проходить розщеплення H_2O_2 , внаслідок чого утворюються активні іони OH . На вплив пероксиду водню вказує зменшення з часом (після закінчення ІБР) концентрації МС у воді.

Обезбарвлення розчину МС під дією ІБР свідчить про відрив від її молекули груп атомів CH_3 [12], але воно не вказує на розрив кільцевих структур. Опосередкованим показником їхнього руйнування під час обробки може бути збільшення прозорості T розчину МС для ультрафіолетового світла [12]. Зміни величин T на довжині хвилі $\lambda = 292 \text{ нм}$, якій відповідає максимум поглинання світла, в

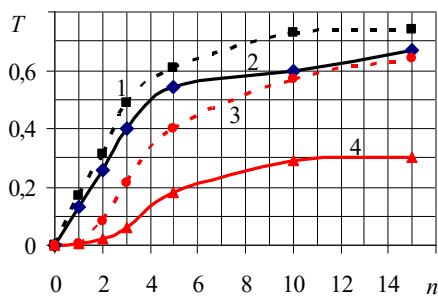


Рис. 12

залежності від числа циклів для умов повітряної (криві 1, 2) та азотної (криві 3, 4) атмосфери в РК показані на рис. 12 ($U_0 = 240 \text{ В}$, $f = 48 \text{ Гц}$, $Q_g = 30 \text{ мл/хв}$, $Q_e = 0,8 \text{ л/хв}$). Значення T розраховувалося за виразом $T = X/X_0$, де X , X_0 – величини, пропорційні інтенсивності світла після його проходження через зразки з розчином МС та дистильованою водою відповідно. На цьому рисунку криві 2, 4 відповідають умовам, коли T визначалася через одну годину після обробки води, а криві 1, 3 – через 50. З порівняння кривих 2 та 4 видно, що після 10 циклів обробки, коли процес зростання T виходить на насичення, прозорість розчину МС, який оброблявся в повітрі, вдвічі вища ніж тоді, коли оброблявся в азоті. На основі цього можна припустити, що при обробці води ІБР в атмосфері повітря умовно одна половина з розщеплених кільцевих структур припадає на озон, а друга на радикал OH^* . Ефект розщеплення кільцевих структур після закінчення дії ІБР значно більший для азоту, ніж для повітря. Так при використанні азоту прозорість води через 50 годин після обробки зростає вдвічі, а у випадку повітря – тільки на 15%.

Висновки.

Досліджено енергоефективність імпульсного бар'єрного розряду при різних режимах обробки води з домішкою у вигляді органічного барвника – метиленової сині. Для отримання високих показників енергоефективності обробки води її треба проводити при таких параметрах імпульсного бар'єрного розряду (енергія та частота повторення імпульсів) та швидкості руху повітря, щоб питомий енерговнесок у повітря, що проходить через камеру, не перевищував $\sim 100 \text{ Дж/л}$. Найвищий енергетичний вихід імпульсного бар'єрного розряду, який було отримано в цій роботі, дорівнює $87 \text{ г/кВт}\cdot\text{год}$. Ця величина на 20–60% вища за ту, що була отримана в інших роботах при обробці імпульсним бар'єрним розрядом води з домішкою метиленової сині. Показано, що основними окисниками, що генеруються розрядом і призводять у подальшому до процесу розкладання домішки, є озон O_3 та гідроксильний радикал OH^* , відносний вклад яких у цей процес оцінюється у співвідношенні приблизно 4:1. Незважаючи на високий окисний потенціал OH^* , значно менша його роль у деструкції домішки ніж у озону пояснюється тим, що через короткий час життя цих радикалів тільки мала їхня частина

($\sim 10^{-5}$ %) від тих, що генерується розрядом, встигає взяти участь у безпосередньому окисненні метиленової сині. У разі руху в розрядній камері води у вигляді тонкої плівки ($\sim 0,1$ мм) на розкладання 1 г метиленової сині витрачається приблизно 0,8 г озону. Після закінчення дії розряду протягом ще близько 50 годин проходить подальше окислення домішки, що може помітно зменшувати її концентрацію (до 10%) і яке, вірогідно, викликане дією пероксиду водню, що утворився у воді.

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Vesna V. Kovačević, Biljana P. Dojčinovi, Milica Jović, Goran M. Roglič, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica. Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres. *Journal Physics. D: Applied Physics*. 2017. Vol. 50. Pp. 155205-1 – 155205-19.
5. Monica Magureanu, Daniela Piroi, Nicolae Bogdan Mandache, Vasile Parvulescu. 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.
6. Muhammad Arif Malik, Abdul Ghaffar, Salman Akbar Malik. Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Science and Technology*. 2001. No 10. Pp. 82–91.
7. Shen Zhao, Chunjing Hao, Di Xu, Yiyong Wen, Jian Qiu, Kefu Liu. Effect of Electrical Parameters on Energy Yield of Organic Pollutant Degradation in a Dielectric Barrier Discharge Reactor. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2017. Vol. 45. Issue 6. Pp. 1043–1050.
8. 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)
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. Hibert C., Gaurand I., Motret O., Pouvesle J.M. [OH(X)] measurements by resonant absorption spectroscopy in a pulsed dielectric barrier discharge. *Journal of applied physics*. 1999. Vol. 85. No 10. Pp. 7070–7075.
11. Glaze W.H. Drinking-water treatment with ozone. *Environment science technology*. 1987. Vol. 21. No 3. Pp. 224–230.
12. Zhang T., Oyama T., Aoshima A., Hidaka H., Zhao J., Serpone N. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2001. Vol. 140. Pp. 163–172.

УДК 537.523.9

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОБРАБОТКИ ВОДНОГО РАСТВОРА МЕТИЛЕНОВОЙ СИНИ ИМПУЛЬСНЫМ БАРЬЕРНЫМ РАЗРЯДОМ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТЬ

И.В. Божко, канд.техн.наук, **И.П. Кондратенко**, член-корр. НАН Украины
Институт электродинамики НАН Украины,
пр. Победы, 56, Киев, 03057, Украина.
E-mail: ws77@ukr.net, e-mail: dep7ied@ukr.net

В работе изучалось влияние параметров импульсного барьерного разряда, расходов обрабатываемой воды и газов, продуваемых через разрядную камеру, на эффективность разложения органического красителя (метиленовой сини) в воде вследствие действия импульсного барьерного разряда на поверхность пленки жидкости толщиной $\sim 0,1$ мм. Обработка воды проходила в воздушной и азотной среде атмосферного давления в коаксиальной разрядной камере при скорости нарастания импульсов разрядного напряжения $\approx 3 \cdot 10^{11}$ В/с. Исследовано

влияние энергии и частоты повторения разрядных импульсов, а также параметров движения газа и жидкости через разрядную камеру на энергоэффективность обработки воды. Установлено, что для получения высоких значений энергетического выхода импульсного барьерного разряда обработку воды нужно проводить при параметрах разряда и скорости движения воздуха в разрядной камере ~ 1 см/с, которые обеспечивают в ней концентрацию озона до $\approx 1,5$ мг/л. Наибольший энергетический выход импульсного барьерного разряда, который был получен в этой работе при обработке водного раствора метиленовой сини с начальной концентрацией 50 мг/л при её 65% деградации, равен 87 г/кВт·час. Показано, что основными окислителями примеси являются озон и гидроксильный радикал, относительная доля которых в деградации метиленовой сини оценивается приблизительно как 4:1. После окончания действия разряда на воду на протяжении еще ~ 50 часов происходило дальнейшее окисление примеси, которое может привести к заметному снижению её концентрации (до 10%) и которое связывается с наличием в воде после разряда пероксида водорода. Библ. 12, рис. 12.

Ключевые слова: импульсный барьерный разряд, обработка воды, озон, гидроксильный радикал, энергоэффективность.

EFFICIENCY OF TREATMENT OF AQUEOUS SOLUTION OF METHYLENE BLUE VIA EXPOSURE TO PULSE DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE TO THE SURFACE

I.V. Bozhko, I.P. Kondratenko

**Institute of Electrodynamics National Academy of Sciences of Ukraine,
pr. Peremohy, 56, Kyiv, 03680, Ukraine.**

E-mail: e-mail: ws77@ukr.net, e-mail: dep7ied@ukr.net

The decomposition of organic contaminant (methylene blue) to water due to pulse barrier discharge on the surface of fine film ($\sim 0,1$ mm) of the liquid was studied. Water treatment took place in the air and nitrogen at atmospheric pressure in coaxial discharge chamber with speed of rise of pulse voltage $\approx 3 \cdot 10^{11}$ V/s. The influence of energy and frequency discharge pulses, and also parameter gas and liquid movement through discharge camera was investigated on the energy efficiency of water treatment. It has been established that to obtain high energy efficiency pulse barrier discharge water treatment should be carried out with such the discharge parameters and speed of movement of the air in the discharge chamber ~ 1 cm/s, which provide process with ozone concentration to $\approx 1,5$ mg/l. The highest energy yield pulse barrier discharge that was obtained in this work when processing an aqueous solution of methylene blue under the condition of an initial concentration of 50 mg/l and 65% of its degradation equal to 87 g/kWh. It has been shown that the main oxidizing agents are ozone and hydroxyl radical, whose relative importance in the degradation of methylene blue is estimated as 4:1. Further oxidation of impurities takes place approximately 50 hours after completion of discharge. This can lead to a marked reduction in the concentration of impurities (up to 10%).

References 12, figures 12.

Keywords: pulse dielectric barrier discharge, decomposition of organic contaminant to water, methylene blue, energy yield.

Надійшла 26.02.2018
Остаточний варіант 19.06.2018