

В. В. Белинский, И. В. Божко, канд. техн. наук (Ин-т электродинамики НАН Украины, Киев),
Д. В. Чарный, канд. техн. наук (Ин-т гидротехники и мелиорации УААН, Киев)

ИМПУЛЬСНЫЙ КОРОННЫЙ РАЗРЯД НА ПОВЕРХНОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

Исследованы характеристики импульсного коронного разряда, протекающего при атмосферном давлении воздуха в промежутке “многогольчатый анод – плоский катод, который, покрыт слоем электропроводящей жидкости”. Показано, что переход с постоянного на импульсное напряжение позволяет повысить в несколько раз амплитуду тока положительного стримера и его длину. Изучение химической эффективности этого разряда при обработке воды позволяет сделать вывод о перспективности использования такого импульсного коронного разряда для очистки воды от фенола, являющегося распространенным загрязнителем природных и сточных вод.

Досліджено характеристики імпульсного коронного розряду, що відбувається при атмосферному тиску повітря в проміжку “багато голковий анод – плоский катод, на якому є шар електропровідної рідини”. Показано, що перехід з постійної напруги на імпульсну дозволяє підвищити в декілька разів амплітуду струму позитивного стримера та його довжину. Вивчення хімічної ефективності цього розряду при обробці ним води приводить до висновку про перспективність використання такого імпульсного коронного розряду для очищення води від фенолу, який є поширеним забруднювачем природної та стічної води.

Высокая степень загрязнённости поверхностных и подземных вод и высокие требования к качеству питьевой воды обуславливают совершенствование систем водоочистки. Существующие способы очистки не всегда удовлетворяют действующим стандартам. Среди экологически чистых водоочистных технологий широкое распространение получило озонирование, однако оно имеет ряд недостатков, к которым относятся большие удельные энергозатраты на его проведение, а также невысокая эффективность разложения целого ряда органических примесей, присутствующих в воде. Из-за малой растворимости озона в воде обычно используют специальные установки (барбораторы), увеличивающие время контакта озона с водой. Габариты таких установок и их стоимости могут быть весьма значительны. Еще более усложняет технологию озонирования необходимость предварительного осушения воздуха, подаваемого в генератор озона.

При электрическом разряде в межэлектродном промежутке возникают химически активные частицы, обладающие большим окислительным потенциалом, чем озон. К ним относятся гидроксильный радикал OH и атомарный кислород O . Радикал OH эффективно образуется, например, при протекании импульсных коронного или барьерного разрядов во влажном воздухе [9,13]:



Высокая скорость реакций этих частиц с растворенными в воде примесями позволяет упростить конструкцию систем очистки воды и расширить диапазон удаляемых загрязнений, что не может быть достигнуто в процессе озонирования.

Следует, однако, учитывать, что время жизни OH -радикалов в воздухе составляет лишь несколько сотен микросекунд [12]. Максимум их концентрации достигается через 30..50 мкс по окончании импульса напряжения. В случае, если разряд осуществляется в воде или на её поверхности, этого времени оказывается достаточно для перехода радикалов из газовой фазы в воду с последующим окислением присутствующих в ней загрязнений [9,13]. Начальный этап исследований в этом направлении

был связан с подводным импульсным разрядом [5]. Такие исследования продолжаются и в настоящее время [4]. В них показано, что подводным разрядом может быть очищена как питьевая, так и сточная вода. Однако большая часть энергии этого разряда расходуется на джоулево тепловыделение, которое бесполезно для очистки воды [6], в связи с чем метод по удельным энергозатратам не способен конкурировать с озонированием. Помимо этого необходимо также учитывать, что электродные системы для организации подводного разряда быстро разрушаются и имеют ограниченный ресурс работы.

Более перспективным с точки зрения малых удельных энергозатрат и большого энергоресурса электродной системы представляется использование технологии с коронным разрядом на поверхности воды. Так в [10,11] изучалось обеззараживание воды под действием коронного разряда переменного тока (50 Гц) на её поверхность. Эти исследования показали, что при таком разряде концентрация растворенного в воде озона может достигать внушительной величины 70 г/м^3 , а эффективность обеззараживания достигает 99 %.

В работе [1] для очистки воды был использован положительный коронный разряд постоянного тока, осуществляемый с многоиглового анода специальной конструкции [2], позволяющей увеличивать среднее электрическое поле в разрядном промежутке. Было установлено, что количество растворённого в воде озона составляет примерно половину от общего количества озона, генерируемого разрядом. Удельные затраты на получение 1 г растворенного в 1 м^3 воды озона составляет около $0,11 \text{ кВт. час/г. м}^3$.

Высокие показатели очистки воды коронным разрядом обусловлены, в первую очередь, наличием в разрядном промежутке сильного электрического поля. Такое поле присутствует в головках возникающих при разряде стримеров. Напряженность электрического поля в головке стримера значительно превышает пороговое значение $\sim 26...30 \text{ кВ/см}$, при котором начинает протекать большинство полезных для очистки воды плазмохимических реакций в воздухе, подобных (1,2). Однако, при короне постоянного тока путь, который проходит стример до своего распада, составляет лишь 10–20% от всей длины разрядного промежутка и не может достичь поверхности обрабатываемой жидкости. Этого недостатка можно избежать, если перейти от короны постоянного напряжения к импульсной короне. Исследования по очистке воды импульсным коронным разрядом на её поверхность [9] достаточно полно раскрывают влияние геометрии электродной системы и других условий обработки воды на получение наибольших энергетической и химической эффективностей такой электроразрядной технологии. В связи с этим исследование импульсного коронного разряда (ИКР) на поверхность воды остается актуальным и именно решению этой задачи посвящена данная работа.

Экспериментальная установка для исследования состоит из разрядной камеры, импульсного источника питания, средств диагностики, а также устройств для прокачки воздуха, озонирования воды и др. Общий вид разрядной камеры (РК) показан на рис. 1. Разряд осуществлялся между анодом 4 и катодом 5 с диаметрами соответственно 59 и 80 мм. Электроды изготовлены из нержавеющей стали. На аноде размещено 230 коронирующих игл из платинородиевой проволоки диаметром 0,2 мм. Расстояние между иглами и их высота равны 4 мм. Катод покрыт слоем обрабатываемой жидкости 6, толщина которого задавалась высотой выдвижения патрубка 12. Электроды размещены в прозрачном цилиндрическом корпусе 1 из кварцевого стекла. Сверху и снизу камера закрыта плексигласовыми крышками 2, 3, которые прижимаются к корпусу 1 с помощью четырёх стяжных шпилек 14. Подача и вывод газа из камеры производилась соответственно через трубку 7 из нержавеющей стали и патрубков 9, ввод и вывод жидкости – через патрубки 10, 11. Через патрубок 10 также проходил токопровод к катоду 5. Герметизация камеры осуществлялась с помощью прокладок 15, 16 из силиконовой резины. Для горизонтальной установки камеры использовались три регулировочных винта 13. Барьер 8 из фторопласта способствовал предотвращению поверхностного разряда по крышке 2.

Для увеличения площади контакта разряда с поверхностью обрабатываемой жидкости и лучшего её перемешивания создавался, так называемый, “псевдокипящий слой”. Для этого на катоде 5 была размещена трубка 17 с микропорами, которая с одной стороны соединена с патрубком 10, а с другой закрыта заглушкой 18. При подаче через патрубок 10 воздуха на поверхности жидкости образовывались пузырьки, размер и частота возникновения которых регулировались расходом воздуха.

Электрическая схема установки показана на рис. 2. При разработке источника питания для осуществления импульсного коронного разряда учитывался ряд условий. К основным условиям относились: создание достаточно коротких фронтов ($<50 \text{ нс}$) и общей длительности (100...200 нс) импульсов напряжения. Выполнение первого условия необходимо для того, чтобы корона загоралась квазиодновременно на всех иглах, второго – для предотвращения возникновения искрового разряда. Для удовлетворения этих требований в данной работе импульсный источник питания построен на

основе заряда через сопротивление R_1 конденсатора C от источника постоянного напряжения U_0 с последующим его разрядом на сопротивление R_2 и разрядную камеру РК.

В качестве быстродействующего коммутирующего элемента используется газонаполненный управляемый разрядник Р.

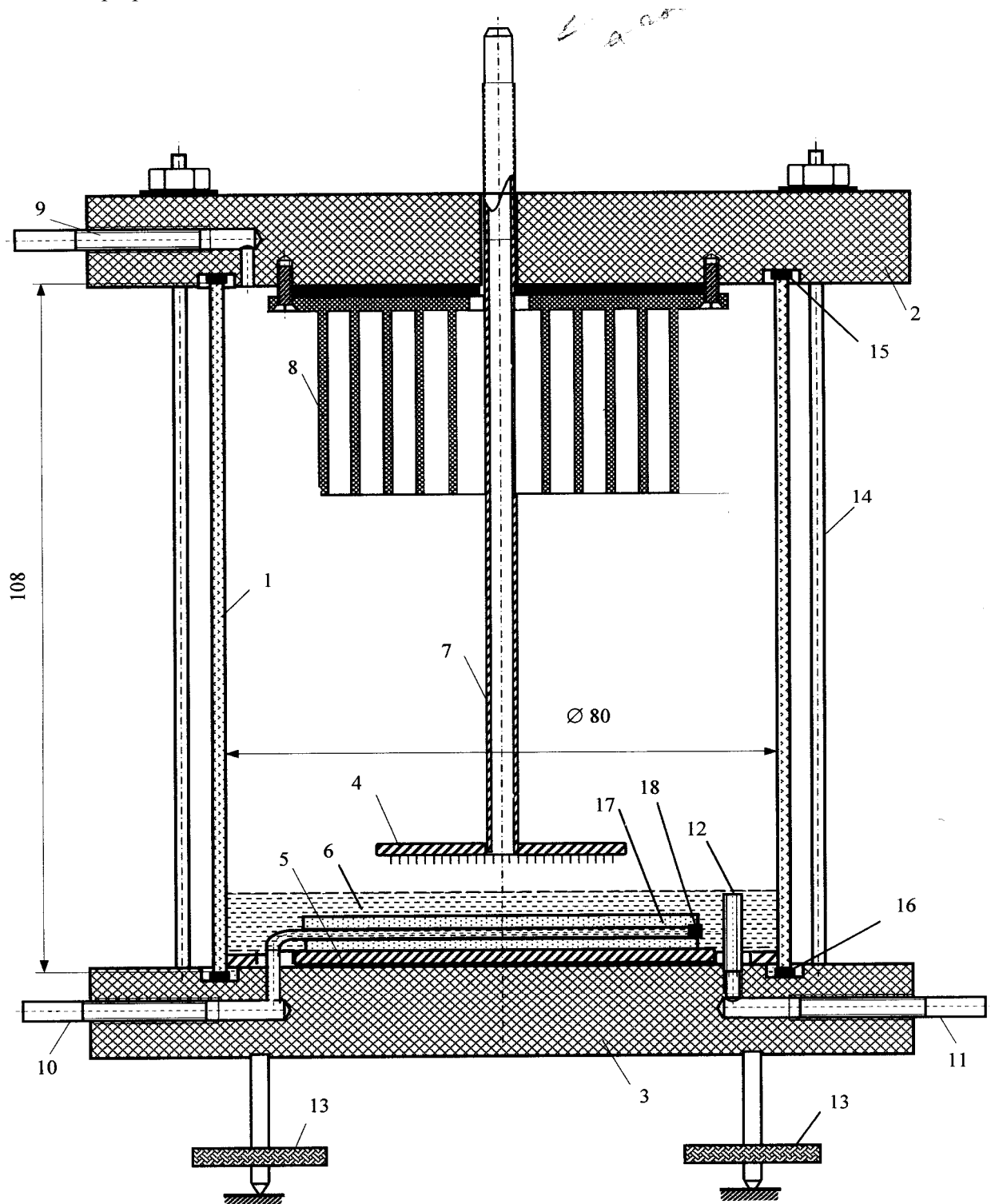


Рис. 1

Схема источника напряжения U_0 включает полумостовой инвертор, повышающий трансформатор, умножитель напряжения и обеспечивает напряжение до 35 кВ. Для записи осциллограмм пол-

ного тока через межэлектродный промежуток $i(t)$ и напряжения на нем $U(t)$ использовались приборы фирмы Tektronix: цифровой двухканальный осциллограф TDS1012 с полосой пропускания 100 мГц, индуктивный датчик тока (ДТ) P6021 и делитель напряжения (ДН) P6015, рис. 2.

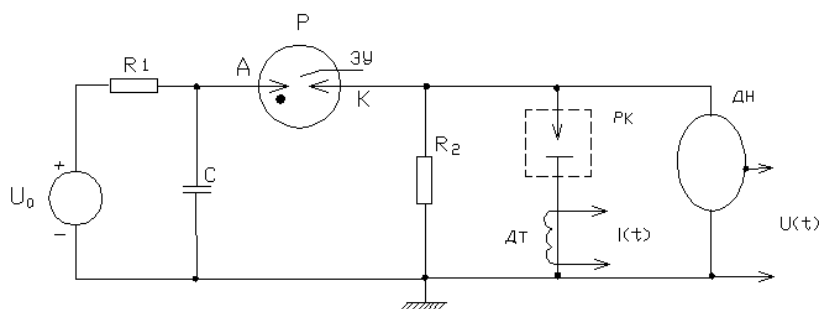


Рис. 2

Электрическая схема обеспечивала импульсы напряжения с амплитудой до 30 кВ, фронт которых составлял 20...30 нс. Регулирование длительности импульсов $\tau_u = 10^2 \dots 3 \cdot 10^3$ нс осуществлялось изменением величины сопротивления R_2 , частоты их следования $f_u = 3 \cdot 10^1 \dots 2 \cdot 10^3$ Гц – величиной напряжения U_0 , энергии импульса $W_u = 1 \dots 100$ мДж – емкостью C , напряжением срабатывания разрядника и др. Энергия импульса

находилась численным интегрированием

$$W_u = \int^{\tau_u} U(t) i_K(t) dt, \quad (3)$$

где $i_K(t) = i(t) - i_c(t)$ – ток коронного разряда; $i_c(t)$ – емкостной ток через разрядный промежуток, который определялся выражением

$$i_c(t) = C_s \frac{dU(t)}{dt}, \quad (4)$$

где C_s – емкость электродной системы (~ 10 пФ).

Измерение концентрации озона в газовой среде разрядной камеры осуществлялось оптически по поглощению ультрафиолетового света в кювете, в которую поступал газ из разрядной камеры. Источником ультрафиолета служила дейтериевая лампа ДДС-30. В работе использовался монохроматор МДР-2 и фотоумножитель ФЭУ-100 с областью чувствительности 200–800 нм.

Химическая эффективность разряда оценивалась на основании изменений цветности, мутности и химического потребления кислорода (ХПК), определяемых по стандартным методикам.

Исследования. Для изучения электрофизических характеристик ИКР использовалась вода с различной удельной электропроводностью: дистиллированная ($2 \cdot 10^{-6}$ См/см), водопроводная ($5,5 \cdot 10^{-5}$ См/см) и 5% водный раствор NaCl ($6,7 \cdot 10^{-2}$ См/см). Исследования проводились на открытом воздухе и в разрядной камере (рис. 1) при использовании одного и того же многоиглочатого анода.

Опыты на открытом воздухе осуществлялись с целью уменьшения влияния на параметры ИКР изменения состава газовой среды за счет генерируемого в разряде озона.

Характерный внешний вид ИКР на поверхность воды представлен на рис. 3. Фотография получена для разряда на открытом воздухе при условиях: толщина слоя водопроводной воды $\delta = 10$ мм, воздушный зазор $h = 7$ мм, $f_u = 320$ Гц, $W_u = 54$ мДж, время выдержки при съемке 0,25 с. Из рисунка видно, что светящиеся нити разряда со всех иголок имеют примерно одинаковую интенсивность и пересекают весь разрядный промежуток, достигая поверхности жидкости. Это выгодно отличает ИКР от коронного разряда на постоянном напряжении в подобных условиях [1], при котором яркая светящаяся зона интенсивной ионизации заканчивается вблизи конца коронирующей иглы.



Рис. 3

На рис. 4 показаны типичные осциллограммы ИКР на поверхность воды. Кривой 1 отображена осциллограмма тока $i(t)$ (масштаб 50 А/дел), кривой 2 – осциллограмма напряжения $U(t)$ (масштаб 5 кВ/дел). Масштаб времени – 50 нс/дел. Для этих осциллограм условия разряда следующие: водопроводная вода, $\delta = 10$ мм, $h = 4$ мм, $f_u = 510$ Гц. Как видно из рисунка, длительность фронта и амплитуда импульса напряжения равны, соответственно, $\tau_\phi \sim 30$ нс и $U_m \sim 16$ кВ, амплитуда импульса тока $i_m \sim 120$ А.

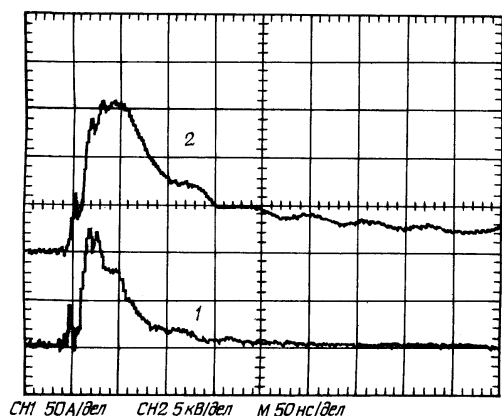


Рис. 4

Другой отличительной особенностью ИКР на поверхность электропроводящей жидкости является то, что наличие на катоде даже тонкого слоя воды ($\delta \sim 1$ мм) позволяет существенно уменьшить минимальную длину зазора h , при которой коронный разряд еще не переходит в искровой. Так, например, при импульсе напряжения $U_m \approx 20$ кВ, $\tau_u \approx 150$ нс присутствие на катоде слоя водопроводной воды $\delta \sim 2$ мм способствовало устойчивому горению ИКР при $h = 4$ мм. При отсутствии такого слоя для предотвращения возникновения искры требовалось увеличение h до 10 мм. Это обстоятельство может иметь положительное значение при обработке воды, так как уменьшение воздушного зазора h будет способствовать снижению энергетических потерь в газе и увеличению энергии стримеров, бомбардирующих поверхность жидкости.

Изучение ИКР в разрядной камере подтвердили общие закономерности разряда, полученные при исследованиях на открытом воздухе. Они также показали, что при отсутствии продувки воздухом в РК происходит накопление озона, концентрация которого в газе в течении ~ 3 мин достигает установившихся значений 0,1...2 мг/л, которые зависят от параметров разряда. Присутствие в РК озона приводит к снижению на 10...20 % амплитуды импульсов тока i_m .

Химическая эффективность. ИКР по очистке воды определялась при обработке модельных растворов и природной воды. Модельными растворами служили водные растворы фенола C_6H_5OH и гептана C_7H_{16} , которые являются распространенными органическими загрязнителями природных и сточных вод. Исходные концентрации этих веществ в модельных растворах равнялись 300 мг/л. Значение ХПК для модельных растворов определялось по бихроматной окисляемости, для природной воды – по перманганатной окисляемости. В качестве природной воды использовалась вода из скважины мотельно-заправочного комплекса на 106 км трассы «Киев-Чоп» возле г. Коростышев, Житомирской обл. (вода №1) и та же вода (вода №2), прошедшая предварительную очистку на станции комплексной водоподготовки. Обработка жидкостей осуществлялась в разрядной камере при $\delta = 12$ мм, $h = 4$ мм и расходе воздуха 1,5 л/мин., продуваемого в режиме «псевдокипящий слой». Значения других параметров: энергия импульсов $W_u = 30...100$ мДж, частота $f_u = 300...500$ Гц, время обработки разрядом $t_0 = 1,5...9$ мин.

Основным показателем химической эффективности электроразрядной очистки воды от примесей считается [7,9] энергетический выход M_η . Эта величина характеризует количество удаленной примеси на единицу израсходованной энергии. Если считать, что при обработке ИКР уменьшение

концентраций фенола и гептана в модельных растворах пропорционально снижению их ХПК, то значение $M_{\text{э}}$ для этих веществ можно определить по выражению

$$M_{\text{э}} = \frac{\Delta C V}{f_u W_u \Delta t_o}, \quad (5)$$

где ΔC – изменение концентрации примеси за время обработки Δt_o , V – объем обрабатываемой жидкости.

Как видно из таблицы, времена, необходимые для разложения 99% фенола и полного разложения гептана равны соответственно 9 и 6 минутам. Изменение энергетического выхода по фенолу $M_{\text{эф}}$ в процессе обработки подтверждает известную [7,9] общую закономерность: чем ниже концентрация примеси в водном растворе, тем ниже энергетический выход при ее разложении разрядом. Так при больших концентрациях фенола $C_{\text{ф}}$ (~100 мг/л) энергетический выход $M_{\text{эф}} \sim 20$ г/кВт·час.

При снижении $C_{\text{ф}}$ до десятков мг/л он падает до ~1 г/кВт·час. Средние энергетические выходы при почти полной очистке растворов от фенола и гептана в условиях описываемых исследований составили соответственно 4,5 г/кВт·час и 3,2 г/кВт·час.

Хар-ки растворов	раствор фенола					р-р гептана		вода №1			вода №2		
	t_o , мин					t_o , мин		t_o , мин			t_o , мин		
	0	1,5	3	6	9	0	6	0	3	8	0	3	8
Цветность, град								150	190	102	127	108	75
Мутность, гр/л								69	11	10	11,3	9,3	7,4
ХПК, мг O_2 /л	4600	1200	800	400	3,5	4800	0	680	640	400	80	64	16
C , мг/л	300	78,3	52,2	26,1	2,3	300	0	—					
$M_{\text{э}}$, г/квт.час	—	20,1	2,34	1,18	1,09	—	3,2	—					

Приведенные в таблице значения $M_{\text{эф}}$ во всем диапазоне изменения концентраций фенола $C_{\text{ф}}$ в 1,5...2 раза выше, чем те, что были получены в [8] при разложении фенола ИКР в аналогичных условиях и на 10...20 % выше тех энергетических выходов $M_{\text{эф}}$, которые дает озонирование [8] (при энергозатратах на получение озона из осушенного воздуха 18...20 кВт·час/кг). Поэтому, учитывая также, что при очистке воды посредством воздействия ИКР на ее поверхность нет необходимости в осушителях воздуха и барбораторах для растворения озона, можно утверждать, что предложенный метод по удельным энергозатратам и экономичности является конкурентоспособным традиционному озонированию воды.

Результаты обработки природной воды (таблица) показывают, что использование ИКР позволяет значительно улучшить ее органолептические показатели (цветность, мутность) и снижает ХПК в 1,7 раза для воды №1 и в 5 раз – для воды №2. Удельные энергозатраты W_y на такую обработку воды рассчитывались по выражению

$$W_y = f_u W_u t_o V^{-1}, \quad (6)$$

где t_o – полное время обработки. Расчет показал, что значения W_y достигают внушительных величин $W_y \sim 100$ кВт·час/м³. Такие удельные энергозатраты на обработку исследуемой природной воды слишком велики. Для ее очистки необходимо использовать ИКР или озонирование в комплексе с другими методами.

Следует также отметить, что энергетические показатели ИКР по очистке воды можно существенно улучшить за счет добавления в жидкость относительно небольших количеств H_2O_2 , Fe_2SO_4 или $NaOH$ в зависимости от конкретного вида загрязнения [9], оптимизации параметров разряда, разрядной камеры и др. Это должно стать предметом дальнейших исследований.

Выводы. Использование для электродной системы «игла – плоский жидкий катод» импульсного напряжения вместо постоянного позволяет создать условия для достижения положительным стримером поверхности жидкости и увеличить амплитуду тока стримера в 5...7 раз. Наличие на катоде даже тонкого слоя воды (~1 мм) затрудняет переход коронного разряда в искровой, обуславливая этим возможность увеличения энергии стримеров, бомбардирующих поверхность жидкости.

На примере фенола и гептана показано, что электроразрядная обработка может эффективно использоваться для очистки воды от органических примесей. Энергетический выход по фенолу достигает 20 г/кВт·час, что в 1,5...2 раза выше, чем в известных электроразрядных технологиях и на 10...20 % лучше, чем при прямом озонировании.

1. Божко И.В., Фальковский Н.И. Коронный разряд на поверхность электропроводящей жидкости и его использование для обработки воды // Техн. электродинамика. – 2007. – № 2. – С. 9–14.
2. Божко И.В., Петухов И.С., Фальковский Н.И. Электродная система для разрядных устройств с положительной стримерной короной // Техн. электродинамика. – 2006. – № 3. – С. 9–12.
3. Божко И.В., Петухов И.С. Исследование разрядного промежутка для плазмохимического реактора на положительной стримерной короне // Техн. электродинамика. – 2005. – № 3. – С. 17–21.
4. Горячев В.Л., Рутберг Ф.Г., Федюкович В.Н. Электроразрядный метод очистки воды. Состояние проблемы и перспективы // Известия Академии наук: Энергетика. – 1998. – № 1. – С. 40–55.
5. Зыкина Л.Н., Голдаев В.С. Обеззараживание речной воды высоковольтными разрядами // Электронная обработка материалов. – 1974. – № 2. – С. 67–68.
6. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. – М.: Наука, 1971. – 156 с.
7. Яворовский Н.А., Корнев Я.И., Прейс С.В. и др. Импульсный барьерный разряд как метод обработки воды: активные частицы-окислители в водо-воздушном потоке // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.809. – № 2. – С. 108–113.
8. Hoeben W.F.L.M., Velohuzien E.M., Rutgers W.R. and Kroesen G.M.W. Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1999. – № 32. – L. 132–133.
9. Pokryvailo A., Wolf M., Jankelevich J. High – power pulsed corona for treatment of pollutants in heterogeneous media // IEEE transactions plasma science. – 2006. – V.34. – № 5. – Pp. 1731–1743.
10. Suarason J., Mudura M., Chiro R. A novel type ozonier for wastewater treatment // J. of Electrostatics. – 2005. – №. 63. – Pp. 831–836.
11. Suarason J., Chirdou L., Chirdou J. Experimental characterization of multi- point corona discharge devices for direct ozonization of liquids // J. of Electrostatics. – 2002. – № 54. – Pp. 207–214.
12. Ono R., Oda T. Measurement of hydroxyl radicals in pulsed corona discharge // J. of Electrostatics. – 2002. – V. 55. – № 3. – Pp. 333–342.
13. Ono R., Oda T. Dynamics of ozone and OH radicals generated by pulsed corona discharge in humid – air flow reactor measured by laser spectroscopy // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93. – № 10. – Pp. 5876–5882.

Надійшла 09.10.2009