

С.А. ХАЙНАЦКИЙ, А.И. ХРИСТО, Л.П. ШВЕДОВ

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Рассмотрены методы очистки воды от биологических и химических загрязнений, связанные с различными типами электрических разрядов и режимов работы. Обсуждаются достоинства и недостатки различных электроразрядных методов очистки применительно к конкретным видам загрязнений, их энергоэффективность и перспективы промышленного применения. Показано, что тип разряда в одной и той же системе может зависеть как от электротехнических параметров разрядной цепи, так и от геометрических, совокупность которых определяет характер развития разряда, что в свою очередь, влияет на особенности протекания реакций в жидкости. Обсуждается дальнейшая оптимизация этой технологии.

Ключевые слова: электроразряд, нетепловая плазма (NTP), диэлектрический барьерный разряд (DBD), очистка сточных вод, энергетическая эффективность, производство озона, оксиды азота, электрический пробой, источники плазмы, плазма атмосферного давления.

С.О. ХАЙНАЦКИЙ, О.І. ХРИСТО, Л.П. ШВЕДОВ

ЕЛЕКТРОРОЗРЯДНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

Розглянуто методи очищення води від біологічних і хімічних забруднень, пов'язані з різними типами електричних розрядів і режимів роботи. Обговорюються переваги і недоліки різних електророзрядних методів очищення стосовно конкретних видів забруднень, їх енергоефективність і перспективи промислового застосування. Показано, що тип розряду в одній і тій же системі може залежати як від електротехнічних параметрів розрядного ланцюга, так і геометричних, сукупність яких визначає характер розвитку розряду, що в свою чергу, впливає на особливості протікання реакцій в рідині. Обговорюється подальша оптимізація цієї технології.

Ключові слова: електророзряд, нетеплова плазма (NTP), діелектричний бар'єрний розряд (DBD), очищення стічних вод, енергетична ефективність, виробництво озону, оксиди азоту, електричний пробій, джерела плазми, плазма атмосферного тиску.

S.A.KHAINATSKYY, O.I.KHRYSTO, L.P.SHVEDOV

ELECTRIC DISCHARGE METHODS OF WATER TREATMENT

This paper presents advanced water purification oxidative methods capable of decomposing toxic compounds into smaller molecules with possible full mineralization up to CO₂ and H₂O. Electrical discharge plasma contact with water occupies a promising position among the advanced oxidation methods, since such a mechanism allows the generation of a wide range of oxidizing particles in the immediate vicinity of treated liquid. Water purification is a technology that has been extensively studied for many types of thermal and no thermal plasma, such as electro hydraulic discharges, dielectric barrier discharges (DBD), plasma corona jet, floating sliding arcs, etc.

Methods of water purification from biological and chemical pollution associated with various types of electrical discharges and operating modes are considered. The advantages and disadvantages of various electrical discharge purification methods for specific types of pollution, their energy efficiency and commercial application prospects are discussed. It is shown that the type of discharge in the same system can depend both on the electrical and technical parameters of the discharge circuit and on the geometric ones, the totality of which determines the nature of discharge development that in turn affects the features of reactions course in the liquid. Further optimization of this technology is discussed, which is a very complicated task due to the large number of discharge chambers design variants, various electrode systems materials, and discharge types.

Keywords: electric discharge, non-thermal plasma (NTP), dielectric barrier discharge (DBD), wastewater treatment the energy effectiveness, ozone production, nitrogen oxides, electrical breakdown, plasma sources, atmospheric pressure plasma.

Введение.

Непрерывный рост мирового водопотребления при существенно неравномерном распределении водных ресурсов по регионам приводит к возникновению острого дефицита пресной воды в целом ряде стран. Более половины всей используемой в мире пресной воды (63 %) расходуется безвозвратно, особенно в сельском хозяйстве. В Украине, как стране, у которой сельское хозяйство является одной из главных отраслей экономики, «благодаря» агрессивным технологиям, активно внедряемым в сельском хозяйстве, положение с водными ресурсами в настоящее время стано-

вится близким к катастрофическому. Существенный вклад в эту проблему вносит также практически бесконтрольный сброс сточных вод промышленными предприятиями.

В целом по запасам водных ресурсов из расчета на единицу площади и на одного жителя Украина занимает одно из последних мест в Европе. В количественном выражении, в пересчете на одного жителя страны, запасы пресной воды приблизительно в 8 раз меньше среднемировых. Несмотря на то, что водные ресурсы являются возобновляемыми, качество воды в них постоянно ухудшается. Естественные системы

очистки вод уже давно не справляются со своими задачами. По данным исследований, проведенных еще в 2011 году, большинство наших рек относят к III – IV классу качества вод (этот класс определяется как загрязненные воды). По качеству питьевой воды, в соответствии с данными ЮНЕСКО, Украина занимает последнее место в Европе, уступая по этим показателям многим странам Африки. Поэтому проблема очистки сточных вод и предотвращения дальнейшего загрязнения водоемов становится чрезвычайно актуальной в настоящее время.

К основным загрязняющим воду веществам принадлежат нефтепродукты, фенолы, азот аммонийный и нитратный, тяжелые металлы и органические вещества. Все сточные воды очищаются от примесей механическими, химическими, физико-химическими, биохимическими и термическими методами [1]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки, целесообразность применения каждого из них в конкретной ситуации определяется большим количеством различных факторов. Например, наиболее распространенным методом очистки гальванических стоков в настоящее время является реагентный (химический), основанный на реакциях нейтрализации и окисления – восстановления [2]. К его достоинствам можно отнести большую производительность линий очистки и малое энергопотребление, к недостаткам – невысокую эффективность (в растворе остается более 10% солей тяжелых металлов) и невозможность использовать полученную воду в обороте из-за повышенного общего соледержания.

В настоящее время среди новых технологий по очистке и обеззараживанию воды наиболее перспективными являются окислительные фотохимические технологии, объединенные термином Advanced Oxidation Processes (AOP), включающие методы одновременного воздействия УФ-излучения и естественных для природной среды окислителей. Примерами передовых окислительных процессов являются озонирование, добавление перексид водорода, процесс Фентона, ультрафиолетовое облучение, радиолиз, микроволновая обработка, субкритическое окисление влажного воздуха, электрохимическое окисление, гомогенное и гетерогенное каталитические окисления, ультразвуковое воздействие и его комбинации, такие как перексодирование, фотокатализ, и электрофентонный процесс.

К технологиям AOP относятся и технологии, использующие электрический разряд, в процессе которого одновременно комплексно реализуется воздействие на среду некоторых из перечисленных выше процессов. В последнее время электроразрядные технологии очистки воды интенсивно изучаются во многих странах. Электроразрядные методы являются безреагентными, при этом степень очистки сточных вод от различных загрязнителей существенно превышает уровни, достижимые другими методами. Еще одним существенным достоинством электроразрядного метода является возможность возврата в оборот большого количества воды после очистки. Используются различные виды разряда: искровой разряд, анодный мик-

роразряд, тлеющий, коронный, дуговой, скользящий, барьерный, диафрагменный, капиллярный разряды, реализуемые как в импульсном режиме, так и при постоянном токе. При этом в публикациях представлены результаты исследований различных способов реализации электрического разряда: в очищаемой воде, над водой (разряд с «жидким анодом» или катодом, скользящий разряд), в водо-воздушной среде, в гетерогенных средах (например, разряд в металлической загрузке).

Целью этой работы является, на примере некоторых электроразрядных методов очистки воды от различных загрязнителей различными видами разряда и в разных средах, определить современные тенденции их развития и перспективы промышленного использования.

Искровой разряд в воде. Метод очистки и обеззараживания сточных вод с помощью электрического разряда в жидкости впервые был предложен известным изобретателем Л.А. Юткиным [3]. В [4,5] показано, что подводным разрядом может быть очищена как питьевая, так и сточная вода. Однако, поскольку основным недостатком линейного искрового разряда в жидкости (в литературе его называют «электрогидравлический разряд») является низкая эффективность использования энергии – лишь часть затраченной энергии оказывается эффективной при удалении целевых загрязнений [5] – широкого применения этого вида разряда в промышленной очистке воды вряд ли стоит ожидать. Тем не менее, появление работ Юткина стимулировало развитие исследований в этом направлении.

Импульсный коронный разряд в жидкости. Определенный прогресс в развитии методов электроразрядной очистки воды можно связать с развитием представлений об импульсном коронном разряде в воде [6,7]. По своей природе это незавершенный искровой разряд с сильно разветвленной системой плазменных каналов, по своей форме напоминающих корону в атмосфере (рис. 1, а). Условиями возникновения такого разряда являются высокая электропроводность электролита, высокая напряженность резко неоднородного поля, удаленность противоиэлектрода и неравенство площадей поверхности электродов. В зависимости от условий реализации этого разряда, на аноде может формироваться сплошное плазменное образование, полностью повторяющее форму электрода [8]. На рисунке 1 б приведена фотограмма протяженного коронного разряда из этой работы. Такое свойство коронного разряда в жидкости удобно для создания электроразрядных устройств для очистки воды, имеющих максимально возможные области соприкосновения плазмы разряда и обрабатываемой жидкости. В работах [6,7] определены условия формирования импульсных коронных разрядов со сплошным плазменным образованием в воде, и предложены принципы создания устройств для очистки воды от органических и биологических загрязнений. Формирование относительно большого объема плазмы раз-

ряда заданной конфигурации, непосредственно контактирующего с водой, создает хорошие условия для воздействия всех факторов разрядной плазмы на биологические и химические загрязнители. По данным работы [7], исходная вода с высокими концентрациями поверхностно-активных веществ (ПАВ), фенолов и бактерий, после обработки электроразрядным методом с многофакельной короной была очищена до норм ПДК для питьевой воды. Учитывая, что в про-

цессе обработки воды импульсной короной создаются высокие концентрации химически активных частиц, обладающих высокой окислительной способностью, можно также рассчитывать на то, что этот метод, возможно вместе с другими методами, пригоден и для очистки усредненных промышленных сточных вод, содержащих также ионы тяжелых металлов и другие загрязнители.

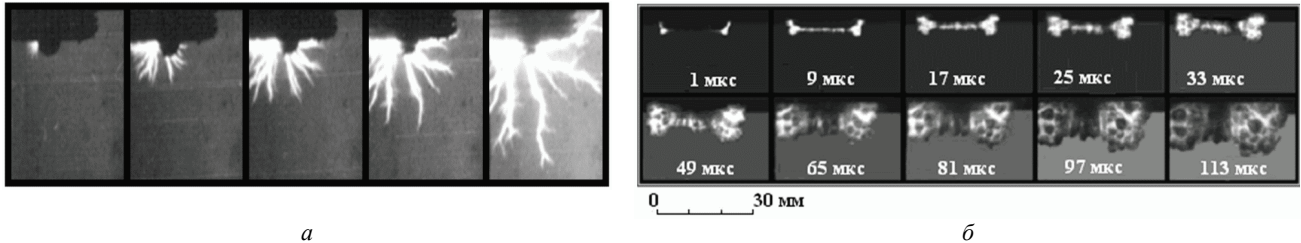


Рисунок 1 – Фрагменты типичных скоростных фотографий импульсного коронного разряда в воде:

а – разряд в системе +острие – плоскость;

б – фотограмма развития протяженного коронного разряда на торце плоской металлической пластины [8]

Искровой разряд в жидкости в реакторах с металлозагрузкой. Исследования электрофизических технологических аспектов электрического разряда в реакторах с гранулированной металлической нагрузкой развиваются в основном с целью нахождения оптимальных параметров для получения ультрадисперсных порошков различных металлов методом объемного электроискрового диспергирования. На рис. 2 [9] представлены отдельные кадры скоростной фоторегистрации динамики разрядной плазмы искрового разряда между алюминиевыми гранулами в воде. В зависимости от электрических параметров импульса, реактора и гранул металла между соседними гранулами происходит искровой пробой, и в слое гранул формируется один или несколько каналов сквозной проводимости. Развивающийся в каждом искровом промежутке (между гранулами) плазменный канал (см. рис. 2) приводит к диспергированию металла гранул и выносу микрочастиц металла в окружающую жидкую среду. Эти частицы не покрыты оксидными пленками, имеют высокую удельную поверхность, поэтому до момента их пассивации, обладая высокой химической активностью, участвуют в ряде превращений. Регулируя состав загрузки, можно таким образом насыщать воду адсорбентами, флокулянтами и коагулянтами для очистки воды от вредных примесей. Это один из аспектов, делающих применение метода для очистки воды привлекательным.

Но основными агентами очистки являются химически активные частицы, генерируемые разрядом плазмы при взаимодействии с водой. Это обладающие высокой окислительной способностью пероксид водорода (H_2O_2), атомарный кислород (O^*), гидроксил-радикал (HO^*), гидропероксид-радикал (HO_2^*), озон (O_3). Возникает при разряде также ряд дополнительных физических факторов воздействия на обрабатываемые системы – УФ-излучение, ударные волны и активные радикалы. При этом сам метод электроискровой обработки воды в реакторах с металлической нагрузкой

легко масштабируется и позволяет регулировать объем плазмы, контактирующей с очищаемой водой.

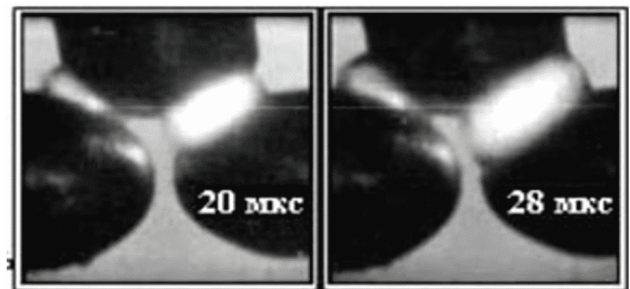


Рисунок 2 – Фрагмент фотографии разряда в воде между металлическими гранулами алюминия в плоском слое [9]

Возможность очистки воды от ионов тяжелых металлов методом электроискровой обработки в реакторах с металлической нагрузкой рассматривалась в [10, 11]. Параметры разрядного контура, промежутка и гранул подбираются так, чтобы при подаче импульса напряжения на электроды в контактах между гранулами возникал низковольтный пробой с последующим образованием канала сквозной проводимости. В работах [10, 11] напряжение, подаваемое на промежуток, относительно небольшое: 300 – 600 В, соответственно линейные размеры камеры не могут превышать 10 см. Результаты работ подтверждают возможность очистки воды от ионов тяжелых металлов этим методом. Однако концентрации очищаемых растворов в этих работах невелики, как и производительность, а кроме того довольно высокие удельные энергозатраты. Это свидетельствует о необходимости проведения дальнейших исследований для нахождения оптимальных параметров обработки.

Результаты комплексных исследований процессов, происходящих при высоковольтной очистке гальваносток в реакторах с металлозагрузкой, изложены в [12-15]. С целью интенсификации процесса очистки

гальваностоков с использованием электроразрядных коагулянтов в [12] изучено влияние различных типов реакторов на свойства получаемых гидроксидов металлов (алюминия и железа), а также природы и концентрации солей, содержащихся в гальваностоках, на седиментационные характеристики гидроксидов. Исследования показывают, что размер частиц электроразрядных гидроксидов алюминия и железа в основном определяется энергией в импульсе и мало зависит от количества импульсов, геометрической формы разрядной камеры, массы и толщины слоя загрузки. Также было показано, что увеличение мощности импульса путем уменьшения его длительности увеличивает дисперсность эродируемых частиц, уменьшает длительность отдельного искрения и устраняет свариваемость между гранулами. При этом размеры образующихся частиц гидроксида железа в некоторых случаях в 2-4 раза превышают аналогичные значения для гидроксида алюминия. Добавление солей металлов в рабочую среду при получении электроразрядного гидроксида алюминия увеличивает примерно от 2 до 3 раз размер его частиц по сравнению с чистой водной средой.

Характер зависимости величины эрозионного съема металлов при высоковольтном объемном искровом разряде в реакторе с гранулированной алюминиевой и железной металлозагрузкой от параметров разрядного контура и размеров реактора и загрузки исследован в [13]. В работе показано, что характер зависимостей удельных энергозатрат на эрозию единицы массы металла загрузки и массы эродировавшего металла для разряда в реакторах с алюминиевой и железной металлозагрузкой практически идентичен, и отличается только количественно. Установлено также, что зависимость этих параметров съема металла может иметь экстремумы при изменении высоты и ширины слоя загрузки.

В статьях [14-15] представлены экспериментальные результаты исследований комплексной очистки воды от ионов тяжелых металлов при высоковольтных электрических разрядах в реакторах с гранулированной металлозагрузкой. Первая часть работы [14] посвящена экспериментальному исследованию особенностей очистки модельных растворов хрома, меди, никеля и цинка различных концентраций в реакторах с алюминиевой и железной загрузкой. Определены зависимости степени очистки растворов от суммарного количества введенной энергии, предельные концентрации растворов, поддающихся очистке, времени обработки растворов до норм ПДК от запасенной энергии. Для каждого из металлов определены механизмы очистки и предельные концентрации растворов, доступные для очистки этим методом.

Во второй части работы ([15]) приведены результаты комплексной обработки реальных гальваностоков с высокой концентрацией ионов различных тяжелых металлов. Проведенное в [15] сравнение энергозатрат в процессе очистки гальваностоков при высоковольтных (3 – 15 кВ) электрических разрядах в реакторах с гранулированной металлозагрузкой с затратами в

электрокоагуляторах или при низковольтном разряде [10,11] показывает, что в первом случае они значительно ниже. Найдены режимы полной очистки высококонцентрированных хромосодержащих стоков, значительно превосходящие по эффективности аналогичные для модельных растворов. Определено, что необходимая степень очистки гальваностоков от ионов тяжелых металлов достигается без фильтрования обработанного разрядом раствора.

В работе [16] уточняются механизмы удаления ионов хрома (Cr^{6+}) из водного раствора при электрическом разряде в реакторе с железной и алюминиевой загрузкой. Параметры контура использовались следующие: напряжение от $U = 500$ до 1000 В; максимальный ток $I = 250-400$ А; энергия в импульсе $E = 0,5$ Дж; частота следования импульсов $f = 300$ Гц. Наибольший интерес, на наш взгляд, представляет установленная в работе зависимость выхода восстановления хрома (VI) от pH раствора: он практически не зависит от pH в диапазоне $pH > 3,5$ и резко увеличивается при $pH < 3,5$. Обращает на себя также установленная в работе величина затрат энергии на очистку сточных вод от ионов $Cr(VI)$: при концентрации $C_{Cr} = 300$ мг/л она составляет около $1,5$ МДж/м³. На сегодняшний день это наименьшее значение из всех известных результатов.

В [17] исследованы механизмы взаимодействия продуктов электроискрового диспергирования железа и алюминия с различными органическими соединениями в процессе разряда и после отключения источника. В работе показано, что во время разряда основным процессом являются окислительно-восстановительные реакции, при этом их эффективность зависит от материала загрузки (применение железа предпочтительней). Также установлено, что в зависимости от состава и структуры органических соединений, к деградации их молекул в процессе и после разряда приводят различные процессы и реакции (тепловые процессы, окислительно-восстановительные реакции, адсорбция).

Результаты изучения комплекса физических и химических процессов в природных водах, содержащих гуминовые вещества под воздействием импульсных электрических разрядов в слое железных гранул представлены в работах [18, 19]. В [18] для определения степени очистки воды в процессе обработки в работе использовали модельные растворы гумата натрия. Показано, что наиболее интенсивное снижение цвета происходит во время обработки, равное 10 секундам, при этом активные процессы в среде продолжают в течении 1 часа после отключения разряда. В [19] исследовано влияния явлений, инициируемых каналами разряда, и вторичных окислительно-восстановительных процессов на устойчивость гуминовых веществ в грунтовых водах. В работе установлено, что процесс очистки воды с предельной стадией гуминовых веществ при искрообразовании в слое гранул железа представляет собой комплекс процессов, включающий образование коллоидных частиц оксигидроксида железа, сорбцию и коагуляцию вместе с веществ-

вами гуминовых макромолекул, рост дисперсной фазы частиц и осаждение. Подтверждено, что время контакта активных продуктов эрозии с гуматом натрия составляет 1 час. В это время значение перманганатного окисления достигает максимально допустимой концентрации, а концентрация железа в растворе достигает предельно допустимой концентрации после фильтрации.

Определенный интерес для прогресса дальнейших исследований разряда в гетерогенных средах может представлять работа [20], в которой исследуется низковольтный дуговой разряд в жидкости с частотой 100 Гц, энергией 48 мДж и длительностью 20 мкс. В ней определялась эрозия электродов при очистке метилена голубого в концентрации 10 мг на литр с добавлением и без 0,5 % H_2O_2 . Рассматриваются следующие анодно-катодные пары: Fe/Fe, Ti/Ti, Cu/Cu, Cu/Fe, Fe/Cu, Ti/Fe, Fe/Ti, Cu/Ti и Ti/Cu. Наименьшая эрозия катода в отсутствие H_2O_2 наблюдалась для меди. Наименьшая эрозия анода при тех же условиях наблюдалась для титана, в то время как для меди она была наибольшей. Добавление H_2O_2 приводило к тому, что наименьшая эрозия катода была для титана, а наибольшая для железа. Наибольшую эрозию анода показывала по-прежнему медь. Экспериментально была найдена корреляция для степени эрозии для различных пар катод – анод и данные были аппроксимированы кривой.

Микроразряд

Для исследования механизмов взаимодействия генерируемых плазмой разряда активных частиц с целевыми объектами и очистки воды с низкой концентрацией загрязняющих веществ зачастую используется анодный микроразряд, представляющий собой квазистационарный тлеющий или коронный разряд в парогазовом промежутке между металлическим анодом и жидким (погруженным в воду) электролитным катодом. В работе [21] предложен метод деструкции растворенных в воде органических соединений под воздействием активных частиц, образующихся в водной среде при возбуждении в ней короткоживущих анодных микроразрядов, возникающих на погруженных анодах из вентильных металлов (Al, Ta, Nb, Zr и т. д.) при повышенных напряжениях. Авторы назвали этот безреагентный метод «электрорадиационным», поскольку в работе показано, что анодные микроразряды в режиме «максимальных напряжений» действуют на водную среду подобно радиолизу. Метод обладает преимуществами классического радиолиза, но не имеет его недостатков.

Эксперименты по деструкции органических примесей электрорадиационным методом проведены с насыщенными растворами таких трудноразрушаемых соединений, как бензол, фенол, хлороформ и дихлорэтан. Особенность рассматриваемого процесса обусловлена обратной связью характеристик разряда с параметрами раствора, а также локализацией первичной реакционной зоны в узком при разрядном слое раствора в области высокого градиента электрического потенциала. При вариации ионной концентрации

(электропроводности) электролита выходы рекомбинации и захвата ОН проходят через максимум. Это связано с конкурентными процессами ионизации воды и аниона при высоких электропроводностях, а также с уменьшением плотности тока на катодном пятне при низких электропроводностях. Существенное влияние на параметры процесса оказывает рН среды: его изменение модулирует диссоциацию и электромиграцию в приразрядную зону как дикарбоновых кислот, так и фенола в форме фенолят-иона. Поэтому при высоких степенях превращения кислотность среды увеличивает деструкцию фенола, а при малых – снижает. Продемонстрировано, что эффективность электрорадиолиза для разбавленных растворов фенола сравнима, либо превышает эффективность классического радиолиза.

Важной чертой процесса является то, что его эффективность растет (а удельные энергозатраты падают) с уменьшением исходных концентраций органического компонента. Таким образом, метод удобно использовать для глубокой очистки воды.

В работе [22] исследован механизм разрушения углеводов в водной эмульсии под действием анодных микроразрядов, возникающих при наложении относительно небольшого электрического напряжения (до 700 В) на поверхности вентильных металлов, погруженных в раствор электролита. Представлены данные о процессах, происходящих под действием микроразрядов на алюминии в водных эмульсиях углеводов и их производных с большим молекулярным весом и плохо растворимых в воде (ряда алканов) в карбонатном электролите. Изучались растворы пентадекана, тридекана, декана, октана и стирола (алканы). Под воздействием микроразряда происходило разрушение углеводорода, образование газов и появление твердого полимера. Основной механизм разрушения углеводов по мнению авторов – возникновение в парогазовом пузырьке (ПГП) микроразряда радикалов гидроксила, гидратированных электронов и атомарного водорода, выход этих радикалов из зоны разряда в прилегающий к ПГП слой жидкости и взаимодействие в этом слое с акцепторами. В работе показано, что метод может быть использован для очистки водных растворов от этих соединений, в том числе от относящегося ко второму классу опасности стирола. Выход разрушения стирола достигает 8 молекул на 100 эВ в 0,04 М растворе стирола (4,51 кДж/г).

Параметры реализации различных электрических разрядов, обеспечивающие наилучшие условия для разложения примесей в воде генерируемыми разрядом химически активными частицами, исследованы в работе [23]. Рассмотрены импульсные и стационарные разряды в системах с жидким анодом или катодом. Исследовалось как влияние электротехнических параметров разрядной цепи, так и геометрических, совокупность которых определяла характер развития разряда. Влияние характеристик разряда на особенности протекания реакции в жидкости изучалось для процесса полного обесцвечивания водного раствора перманганата калия. В этих опытах установлено, что толщина слоя воды над электродом не должна превы-

шать 20 мм, газовая полость над поверхностью жидкости должна иметь минимальную высоту, существует оптимальное значение напряженности электрического поля и при повышении или уменьшении напряженности поля эффективность реакции падает, наиболее эффективно очищает раствор от ионов магния импульсный искровой разряд. В реакции разложения цианистого калия наиболее эффективным оказался импульсный коронный разряд («отрицательная корона»), т.е. для осуществления конкретных реакций существуют оптимальные условия электрического разряда.

Разряды над поверхностью воды

Новым подходом к проблеме очистки воды от различных загрязнителей стало инициирование реакций в жидкости с использованием активных частиц, образующихся в газовой фазе в плазме электрического разряда при высокой напряженности электрического поля. В работе [24] исследовано влияние частоты разряда над поверхностью воды в разряженной атмосфере на очистку воды от органических загрязнителей с помощью радикалов ОН. Использовался анод в форме диска и погруженный («жидкий») сетчатый катод. На поверхности насыщенного водяного пара формировались тлеющие разряды на постоянном токе (DC), низкой частоте (LF 100 кГц) и радиочастоте (RF 13,56 МГц). Эффективность очистки воды оценивалась по обесцвечиванию раствора N, N-диметил-п-нитроанилина и измерениям концентрации радикала ОН в разрядном промежутке. Наибольшая концентрация ОН зафиксирована вблизи водной поверхности. Показано, что наиболее эффективным является радиочастотный тлеющий разряд RF. В сравнении с другими видами разряда, RF разряд является более стабильным, требует меньшее приложенное напряжение, охватывает всю область между электродом и поверхностью воды. Эффективность очистки, по мнению авторов, будет выше при перемешивании растворов.

В работе [25] исследована химическая эффективность импульсного коронного разряда атмосферного давления в промежутке «многоигольчатый анод - плоский жидкий катод» в процессе очистки воды от органических примесей, в частности, фенола и гептана. Экспериментально определены времена, необходимые для разложения 99 % фенола (540 с) и полного разложения гептана – 360 с. Измерение энергетического выхода по фенолу в процессе обработки подтвердило общую закономерность: чем ниже концентрация примеси в водном растворе, тем ниже энергетический выход при ее разложении разрядом. Средние энергетические выходы при почти полной очистке растворов от фенола и гептана в условиях описываемых исследований составили соответственно 4,5 г/(кВт·ч) и 3,2 г/(кВт·ч). Показано также, что использование вместо постоянного напряжения импульсного позволило увеличить энергетический выход по фенолу до 20 г/(кВт·ч), что в 1,5-2 раза выше, чем в известных электроразрядных технологиях и на 10-20 % лучше, чем при прямом озонировании.

Близким по конструкции к использовавшемуся в

работе [25] разрядному реактору является устройство для обеззараживания воды (очистки воды от биологических загрязнителей) с помощью импульсного коронного разряда, предложенное в [26]. Отличия состоят во введении нового оборудования для озонного барботирования, что позволяет, по мнению авторов, осуществлять дополнительное обеззараживание и за счет этого повысить эффективность обеззараживания воды и снизить энергозатраты.

В работе [27] изложены результаты очистки сточной воды от различных красителей коронным разрядом. Корона формируется над тонким слоем воды. Дно плексигласового реактора представляет собой диэлектрический барьер, имеющий две функции: он удерживает текущий импульс коротким и предотвращает попадание ионов металла катода в воду. Максимальная амплитуда импульсов емкостного генератора (TLT) достигала 40 кВ, частота повторения импульсов – 10 импульсов за секунду. Энергия в импульсе составляла 60 мДж, средняя рассеиваемая мощность в реакторе 0,6 Вт. В качестве красителей в экспериментах использовался метиловый голубой (как основной) и метилоранж.

В работе контролировалась концентрация красителя, и измерялся выход г/(кВт·ч). Приведено сравнение результатов, полученных авторами, с результатами очистки другими методами - совместного воздействия перекиси водорода и катализа, влияния фентон-подобных реакций, комбинированным эффектом фотодегradации и перекиси водорода, эффектом сонолюминесценции и влиянием на удаление красителя импульсной короной, генерируемой в водной фазе.

Очистка короной в воздухе достигается за 15–20 мин, что подтверждается другими источниками, однако предложенный метод является более энергоэффективным – полученный выход составляет 4,6 г/(кВт·ч) при начальной концентрации 10 мг⁻¹ и конверсии 90% по сравнению с другими. Причина кроется в том, что в предложенном реакторе существенно ниже тепловые потери энергии разряда - рост температуры в процессе обработки составляет не более ~ 1К после полного обесцвечивания.

В статье [28] представлены результаты исследования очистки речной воды от биологических загрязнителей положительной стримерной короной. С этой целью авторами был разработан и создан высокочастотный высоковольтный генератор стримерных разрядов с длительностью импульса менее 10 мкс, фронтом нарастания импульса в десятки наносекунд, частотой следования импульсов 10 кГц. Рабочее напряжение на анодах – остриях порядка 50 - 60 кВ. Конструкция реактора для электроразрядной очистки мало отличается от представленных в [25] и [26]. Вода обрабатывалась в стационарном и проточном режимах. В первом случае за время обработки в течении 30 с Coli-индекс снижался в 17 раз, микробное число – в 7 раз. В проточном режиме при организации скорости потока в 0,3 л/мин эти показатели уменьшались до величин ниже пределов измерения.

Определенный интерес представляют также не-

которые исследования электроразрядной очистки газов. Во-первых, потому, что на практике иногда используются реакторы, в которых плазма не находится в непосредственном контакте с жидкостью, и предложенные решения могут непосредственно использоваться в водоочистке, а во-вторых, полученные результаты и идеи могут быть полезны для разработки новых реакторов для очистки воды.

Работа [29] посвящена вопросам очистки воздуха в плазме коронного разряда различной полярности и частоты от летучих органических соединений (ЛОС). И «чистый» воздух, и загрязнители были представлены модельными смесями. В качестве моделей ЛОС использовались два алкана (н-гексан и i-октан), один ароматический углеводород (толуол) и два галогенированных метана, дибромметан и дибромдифторметан. Работа интересна тем, что в ней показано, как загрязнители могут влиять на состав плазмы разряда. В процессе обработки различных ЛОС в плазме коронного разряда могут возникать очень эффективные каталитические циклы, способствующие разрушению активных радикалов, в частности, озона. Изучение реакций и механизмов ЛОС-окисления, вызванных короной в воздухе при атмосферном давлении, показывает большое разнообразие химического поведения в зависимости от типа ЛОС, режима короны и других условий эксперимента, в частности наличия и степени влажности воздуха.

В работе [30] исследованы вопросы эффективности использования стримерной импульсной короны, формирующейся в коаксиальном проволочно-цилиндрическом реакторе субнаносекундным источником высоковольтных импульсов (импульсы 2-9 нс с временем нарастания 0,4 нс) для генерации озона и удаления оксида азота NO. Максимальный получаемый выход озона составлял около 175 г/(кВт·ч) в синтетическом воздухе, – высокий по сравнению с другими импульсными плазмами. Показано также, что оксид азотоможно очень эффективно удалять из синтетического воздуха с выходами до 2,5 моль/(кВт·ч) для начальной концентрации NO₁₃₅ частей на миллион при удалении 50%. Для высоких концентраций вплоть до 225 миллионных долей – на уровне 1,75 моль/(кВт·ч) (или 21,3 эВ на молекулу NO) при удалении 50%. Однако для еще более высоких концентраций энергоэффективность значительно уменьшается. Из анализа всех побочных продуктов, образующихся в плазме разряда, можно сделать вывод, что при высоких значениях, концентрация NO будет находиться в равновесии с концентрацией NO₂, ингибируя дальнейшее удаление NO. Время нарастания импульсов оказывает гораздо более значительное влияние на генерацию озона и удаление NO, чем длительность импульса. В зависимости от того, какой побочный продукт является предпочтительным, могут использоваться отрицательные импульсы (тогда больше озона и N₂O₅) или положительные импульсы (больше N₂O и NO₂).

Водо-воздушные смеси

Проблема эффективного использования энергии

электрического разряда для очистки воды тесно связана с площадью контакта плазмы разряда с водой. Для увеличения площади контакта используют разные способы: перемешивание жидкости, создание проточных реакторов, разряд в гетерогенных средах, организация разряда, скользящего вдоль поверхности жидкости, разряд в водо-воздушных смесях, разряд в пузырьках газа, и сочетание различных методов. Метод получения OH и O радикалов в плазменной струе скользящего дугового разряда атмосферного давления в смеси воздуха, аргона и паров воды предложен в [31]. Разряд осуществлялся в газовой-капельной смеси, подаваемой распылителем по стеклянной трубке между двумя плоскими медными электродами. Два типа газовых композиций: воздух/H₂O и воздух/Ar/H₂O, использовались для исследования вероятных механизмов образования и разрушения OH и O-радикалов и влияния на эти процессы добавления аргона. На электроды подавалось переменное напряжение прямоугольной формы с частотой 250 Гц. Напряжение и ток разряда осциллографировались. Исследовано влияние скорости потока смеси на плазму. Количество энергии, поглощаемой плазмой, равно примерно 5-8 Вт. Расход газа не играет значительной роли для изменения рассеиваемой мощности в плазму для низкочастотного источника питания (250 Гц).

Спектры излучения плазмы разряда использовались для исследования кинетики компонентов, температуры газа, плотности возбужденного состояния молекул и электронов n_e . Установлено, что производство радикалов OH и O увеличиваются с увеличением концентрации аргона в газовой смеси, приложенного напряжения и n_e . По мнению авторов, предложенный метод эффективней, чем «стандартные» методы получения радикалов с помощью нетермической плазмы.

В работе [32] приведены результаты исследования влияния различных факторов на характер прерывистого электрораспыления воды в сочетании с положительным коронным разрядом постоянного тока в воздухе. Применялись оптические методы исследования газо-жидкостной струи с помощью фотоумножителя и высокоскоростной камеры совместно с осциллографированием разрядного тока. Синхронизация измерений производилась с помощью генератора импульсов. Был визуализирован повторяющийся процесс образования конуса Тейлора и образования капель из массовых фрагментов воды во время электрораспыления. Результаты показывают обратный характер прерывистого электрораспыления воды и наличия коронного разряда, где и электрораспыление, и разряд влияют друг на друга. Генерация коронного разряда из водного конуса зависела от повторяющегося процесса формирования конуса. На распространение и кривизну водной нити влияли разряды и возникающий объемный заряд. Кроме того, эти явления частично зависели от проводимости воды. Такой метод сочетания электрораспыления и разряда является перспективным для очистки воды, поскольку увеличивает площадь взаимодействия плазмы с водной поверхностью.

Скользящий по поверхности жидкости импульс-

ный искровой разряд в проточном реакторе предложен для обеззараживания жидкостей в патенте [33]. Эффект достигается за счет нового конструктивного решения, благодаря которому по поверхности очищаемой жидкости может развиваться несколько линейных каналов разряда, в зависимости от количества и конструкции анодов. Метод может быть перспективным – все факторы разряда, влияющие на очистку жидкости, находятся в непосредственной близости от объекта обработки, а благодаря тому, что разряд не погружен в жидкость, отсутствуют «непродуктивные» потери энергии.

В [34] предложена система, где оба электрода находятся над поверхностью воды. В такой системе разряд может проходить как непосредственно между электродами, так и через водную поверхность. В представленной работе рассмотрены критерии перехода от стримерного разряда к дуговому. Параметры разрядного контура: напряжение до 70 кВ, длительность импульса 500-600 нс, частота следования импульсов от 10 до 200 импульсов в секунду. Найдены параметры разряда, при которых разряд идет главным образом через водную поверхность, что значительно увеличивает химическую эффективность очистки.

В [35] разряд над водой высокой электропроводности в проточном реакторе осуществлялся в электродной системе анод – плоскость (изготовлен из волокнистого углерода – Carbon-felt) и плоский жидкий катод (вода). Расстояние от анода до поверхности воды не превышало 10 мм. Такая система полностью решала проблему коррозии электродов и влияния металла на реакции в воде. При напряжении 7,6 кВ в промежутке зажегся стримерный разряд, при 22 кВ он переходил в дуговой. Длительность импульса составляла 500 нс. Обнаружено что замена металлического электрода погруженного в воду на саму воду соединенную проводом с землей практически не изменяет электрические характеристики, оптические эмиссионные спектры, эффективность производства радикалов и эффективность окисления сульфитов. Углеродное волокно является прекрасным материалом для электрода, обладающим хорошей электропроводностью, гибкостью и химической и тепловой стойкостью. Использование неметаллического электрода рекомендовано для очистки воды с удельной электропроводностью более 1 мСм/см.

Гибридные реакторы

Как правило, одним методом очистить воду, даже с одним видом загрязнителя, чаще всего невозможно. Поэтому появляются так называемые гибридные реакторы, сочетающие в себе два или более метода очистки. Например, в работе [36] предложен новый энергоэффективный метод очистки стоков. Основная идея заключается в том, что при очистке воды от нитрофенола разрядом с параметрами: частота 50 Гц, напряжение 0 – 60 кВ, многоштырьковый анод и жидкий катод, расстояние до воды 2 мм, в воду добавляют пероксодисульфат, что существенно увеличивает производство радикалов, включая сульфатные радикалы.

Результаты эксперимента показывают, что небольшое увеличение проводимости в этом случае ведет к существенному уменьшению затрат энергии. Например, при увеличении приложенного напряжения с 16 кВ до 20 кВ дает прирост эффективности деградации п-нитрофенола 21,5 % до 32,3 %, а соответствующая энергетическая эффективность увеличилась с 11,9 мг/(кВт·ч) до 18,0 мг/(кВт·ч), соответственно. При степени очистки сточных вод 90,7% при 20 кВ энергоэффективность составляет 45,0 мг/(кВт·ч).

Другая идея – новый тип реактора, в котором одновременно реализуется коронный разряд над поверхностью жидкости и искровой – в объеме жидкости, предложена в работе [37]. Внешняя камера реактора из изолирующего материала служит для отвода и подвода газов и жидкости, внутренняя металлическая является разрядной камерой и одновременно катодом цилиндрической формы, разделенным перегородкой с отверстием. Верхняя часть разрядной камеры до перегородки покрыта изолирующим материалом. Уровень воды над перегородкой регулируется. Сверху над поверхностью раздела газ-жидкость, устанавливается высоковольтный электрод, выполненный из сетчатого стеклообразного углерода (RVC) – для реализации импульсной короны. Расстояние от электрода RVC до плоского катода – 40 мм. Снизу сквозь днище реактора через изолятор в жидкую фазу вводится высоковольтный точечный электрод. Каждый из электродов подключен к отдельному высоковольтному импульсному источнику питания. Параметры источников: регулируемое напряжение 0-50 кВ, емкость накопителя 0,2-2 нФ, частота следования импульсов – до 100 Гц.

Исследовалось влияние электрических характеристик разрядов и состава газовой смеси на уровень производства озона. Показано, что на эффективность системы влияет изменение входной мощности, и длительности высоковольтного импульса. Наилучший результат – 23 г/(кВт·ч) – получен при длительности импульса 150 нс.

Основным преимуществом такого реактора, по мнению авторов, является то, что в нем реализуются те же химические и физические эффекты, которые инициируются в отдельных газовых и жидкофазных разрядах.

Предложенная в [38] система для обеззараживания воды совмещает в себе пульсирующий барьерный диэлектрический разряд в жидкости с пузырьками газа и природные цеолиты модифицированные серебром. Система протестирована на бактерии *Escherichiacoli* в воде. Напряжение от 0 до 30 кВ, частота 100 – 2000 Гц, длительность импульса от 1 до 30 мкс, средняя энергия в импульсе до 117 мДж. В работе показано, что одновременное использование цеолита активированного серебром и барьерного диэлектрического разряда улучшает степень инактивации бактерий в полтора раза.

В последнее время увеличивается количество работ по исследованию разряда в пузырьках газа в жидкости. В [39] разработана модель химических реакций протекающих при электрическом разряде в маленьком

пузырьке кислорода в воде. В предложенной схеме газ подается снизу, через отверстие в стальном аноде и плоском керамическом днище сосуда с водой. Электропроводность раствора устанавливалась 100 мкСм/см путем добавления к ультрачистой воде сульфата натрия. Разрядный ток регулировался балластным сопротивлением и составлял 1, 3, 5 и 7 мА. На анод подавалось постоянное напряжение 1,2 кВ, при этом внутри пузырьков генерировалась нитевидная плазма.

Для определения концентрации численно решаются кинетические уравнения. Система включает в себя следующие уравнения: 3 для электронной диссоциации в газе, 37 химических реакций в плазме, 5 реакций для взаимодействия газ-жидкость, 3 для электролитической диссоциации в жидкости и 15 для химических реакций в жидкости. Данные расчетов сравниваются с экспериментом, найдено хорошее соответствие. Экспериментально концентрация радикалов определяется оптическим эмиссионным спектроскопом для газовой фазы и абсорбционным спектроскопом для жидкой фазы. В газе содержатся следующие вещества: O, O₂, O₃, OH, H, H₂, H₂O, HO₂ и H₂O₂. В жидкости содержится O₂, O₃, OH, H₂O, HO₂, H₂O₂, H⁺, OH⁻, O₂⁻ и HO₂⁻.

Работа [40] посвящена разработке способа очистки воды небольшим реактивным плазменным насосом, приводимым в движение капиллярным разрядом в пузырьках. Используется капиллярный разряд, в котором пузырьки возникают вследствие разогрева током высокой плотности в капилляре между двумя сосудами с водой. Работа устройства основана на перепаде давления Лапласа при перемещении пузырьков между капиллярами разных размеров. Устройство разработано таким образом, что и транспортировка и очистка воды могут быть достигнуты без необходимости использования внешней системы подачи газа и насоса.

Экспериментально определено, что частота генерации пузырьков наибольшая при потребляемой мощности 17,8 Вт, она является оптимальной операционной мощностью для максимизации скорости транспортировки жидкости. Химическая эффективность устройства была подтверждена с использованием эмиссионной спектроскопии OH радикалов при разложении голубого метилена (methylene blue).

В [41] исследуется влияние плазмы электрического разряда при атмосферном давлении на водный раствор нитратов. Частота разряда 27 кГц, напряжение до 15 кВ, конфигурация электродов острие-острие (pin-to-pin), при этом катодом является сопло для подачи газа, погруженном в воду. Разряд осуществлялся в воздухе, аргоне и смеси аргона с метаном. В качестве нитратного реагента использовалась соль на основе KNO₃. Использовались УК – спектроскопия и ионная хроматография для анализа эффекта влияния разряда на концентрацию загрязнителя. Оптическая эмиссионная спектроскопия использовалась для определения активных веществ возникающих в воде и на ее поверхности. Наблюдалось образование следующих радикалов OH, H₂O₃, и H₂O₂. При разряде в воздухе об-

наружено образование значительных количеств азотной кислоты, что усложняет очистку воды. pH раствора снижается от 5,3 до 2,2 после 15 - минутной плазменной обработки. При обработке раствора плазмой, генерированной в Ag и Ag/CH₄, увеличивается с 5,3 до 6,5.

Большую энергоэффективность показывает барьерный тип разряда (DBD), возникающий в газе под действием приложенного к электродам напряжения, при этом хотя бы один из электродов должен быть изолирован диэлектрическим материалом. Такой разряд является эффективным способом генерации озона и гидроксил-радикалов в воздухе, содержащем пары воды.

В работе [42] представлены результаты экспериментальных исследований электрических, оптических и спектральных характеристик импульсного диэлектрического барьерного разряда (DBD) в водо-воздушной смеси. Полидисперсный водо-воздушный поток с диаметром капель 1 – 2 мм при прохождении сквозь систему цилиндрических электродов, изолированных друг от друга при помощи диэлектрических барьеров, обрабатывался импульсными разрядами с амплитудой напряжения 15 – 30 кВ, частотой следования импульсов 1000 с⁻¹, длительностью фронта напряжения на выходе генератора 150 нс и общей длительностью импульса от 400 до 800 нс. В работе показано, что напряжение зажигания разряда в водо-воздушной среде составляло 14 – 16 кВ, что существенно ниже значения этого параметра в воздухе (25 кВ). Активное энерговыделение в разрядном промежутке зависит от объемной скорости потока воды: при ее увеличении с 0,0 до 0,36 м³/ч оно возрастает с 42 до 60 мДж/импульс. Исследования эмиссионных спектров разряда показали, что разряд в водо-воздушной среде является источником гидроксильных радикалов (OH). В работе показано, что разряд в водо-воздушной среде зажигается преимущественно вблизи поверхности раздела фаз вода-воздух, что способствует созданию условий перевода значительной части радикалов из газовой фазы в обрабатываемую воду и делает электроразрядную обработку перспективным направлением.

Поскольку плазма DBD генерируется тонким слоем вдоль поверхности диэлектрика, недостатком DBD для очистки воды является то, что она не достигает очищаемой воды. Это приводит к резкому уменьшению концентрации реакционно способных радикалов с коротким временем жизни с высокими окислительными потенциалами, такими как радикалы OH и O, в воде. Возникает потребность в нахождении новых инженерных решений, позволяющих преодолеть эту проблему. В работе [43] исследовано влияние пористого керамического сегмента, помещенного в зону между электродами, на эффективность очистки и обеззараживания воды от органических загрязнений диэлектрическим барьерным разрядом. Этот пористый сегмент, помещенный на металлический электрод, служил в качестве направляющей для проточной воды. Благодаря гидрофильной поверхности этой вставки с высокой поверхностной энергией, поток воды,

обычно возмущенный электрическим разрядом, гомогенизировался, что позволило уменьшить разрядный промежуток, а также увеличить интенсивность, стабильность и однородность разряда. Эксперименты подтвердили, что использование такой модернизированной конструкции электродной системы позволяет повысить эффективность очистки и обеззараживания воды диэлектрическим барьерным разрядом примерно на 35 %.

Новый подход, основанный на DBD в газах атмосферного давления (кислород, воздух) к получению озона и других плазмохимических продуктов для очистки воды (водоподготовки) предложен в [44]. В работе предложен новый тип реактора, в котором разряд реализуется в специальном способе изготовленных в нанопористом оксиде алюминия (Al_2O_3) микроканалах, имеющих трапециевидный или параболический профиль поперечного сечения и размеры, сопоставимые с размерами стримерного плазменного канала, что позволяет существенно снизить напряжения зажигания разряда. Для 12-ти канального устройства исследовано влияние материала, из которого изготовлен реактор (стекло, Al/Al_2O_3 и гибридных), на энергоэффективность разряда, напряжение его зажигания и зависимость скорости производства озона от общего тока. Показано, что наилучшие показатели достигаются для системы Al/Al_2O_3 , гибридные реакторы занимают промежуточное положение. Установлена возможность масштабирования этой технологии микроканальной плазмы, по меньшей мере, до 24 каналов, которые представляют общий объем реактора ~ 170 мкл. По мнению авторов, с этой технологией могут быть реализованы конкурентоспособные мощности и концентрации генерации O_3 (> 85 г/(кВт·ч) и 17 г/м³ соответственно), выход $O_3 \sim 4$ г на мл объема реакции (плазмы). При этом предложенные реакторы предлагают значительно уменьшенный вес и объем (при заданной производительности) по сравнению с обычной DBD технологией. Предварительные ресурсные испытания показали срок службы реакторов более 1500 часов непрерывной работы.

В работе [45] рассматривается использование барьерного диэлектрического разряда как способа разрушения анилина содержащегося в воде, который в свою очередь является одним из опаснейших загрязнителей воды. Рассматривалась как форма электрического импульса, так и оптические эмиссионные спектры при разряде. Исследовались различные характеристики, влияющие на эффективность: расстояние очистки, энергия разряда, время разряда, начальный уровень pH, добавление дополнительно карбоната натрия и перекиси водорода. Найдено что уровень очистки возрастает с увеличением энергии разряда. При прочих равных условиях наибольшего эффекта удалось добиться для расстояния очистки равного 0. При энергии в импульсе 21,5 Вт более 84 % анилина было разрушено при обработке воды в течении 10 мин. Добавление перекиси водорода и карбоната натрия увеличивает скорость разрушения анилина. Предложены возможные механизмы реакций при разрушении анилина при барьерном диэлектрическом

разряде, подтвержденные наблюдением эмиссионных спектров. Наибольшее напряжение 23 кВ, частота до 17 кГц.

Экспериментальным исследованиям влияния частоты подаваемого напряжения синусоидальной формы на характеристики реактора на основе поверхностного диэлектрического барьерного разряда для оценки эффективности реактора DBD в производстве озона посвящена работа [46]. Частота варьировалась от 1 до 10 кГц при напряжениях до 6 кВ. В работе показано, что плотность энергии растет с частотой линейно. Концентрация озона линейно возрастает с плотностью энергии независимо от частоты. Результаты также указывают на то, что энергия потребляется в DBD более эффективно для производства озона, когда он работает на низких частотах, где энергетический выход линейно увеличивается с плотностью энергии до 10 Дж/л. Более того, частота оказывает незначительное отрицательное влияние на концентрацию озона при высоких плотностях энергии. Наибольший энергетический выход, достигаемый в реакторе DBD, составляет приблизительно 52 г/кВт·ч при плотности энергии 10 Дж/л. Увеличение плотности энергии выше 10 Дж/л приводит к резкому снижению энергетического выхода озона независимо от частоты.

В работе [47] приведены оценки экономической эффективности применения электроразрядной очистки бытовых сточных вод с использованием прототипа оборудования, предложенного автором. Разрядный реактор цилиндрической формы использует для очистки диэлектрический барьерный разряд как наиболее перспективный для очистки в промышленных масштабах. Всего для замены традиционной очистной системы по расчетам автора требуется 28 реакторных матриц производительностью 10 л/мин. При этом экономия средств составляет около 20 %.

Влияние атмосферной плазмы, возникающей при барьерном диэлектрическом разряде, на улучшение качества воды, изучается в работе [48]. Параметры: частота 5,5 кГц, напряжение 3,5 кВ, газ качается со скоростью 15 литров в минуту. Исследовались дистиллированная вода, обычная поверхностная вода и домашние стоки. В работе показано, что в процессе обработки значительно снижается общая минерализация воды. Вероятно, это связано с падением уровня pH до 2 (для дистиллированной воды после 60 минут обработки, для стоков и поверхностной воды требуется 120 минут) за счет возникновения в плазме радикалов HNO_3 , HNO_2 , O_2 и O_3 . Показатель ХПК снижался на 40% после обработки в течении 2 часов.

Новый крупномасштабный источник плазмы, который может генерировать два режима разряда – поверхностный диэлектрический барьерный разряд и плазменную струйную решетку предлагается в статье [49]. Переключение между двумя режимами разряда может быть легко реализовано путем изменения скорости потока гелия. Обнаружено, что плотность некоторых видов излучаемых частиц, таких как OH, увеличивается с увеличением скорости потока гелия, но плотность других видов частиц, таких как O_3 , умень-

шается из-за соударений с газом, в то время как в воде их концентрация увеличивается. Мощность разряда при увеличении потока гелия изменяется незначительно, но плотность водных реактивных частиц, индуцированных плазмой, изменяется сильно. Источник плазмы обладает хорошей адаптивной способностью для различных требований к применению. Однако возможности применения источника в промышленных масштабах может оказаться под вопросом ввиду использования дорогостоящего гелия.

В работе [50] экспериментально и теоретически исследованы возможность и особенности химической активации жидкой среды (воды) плазмой диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления. В экспериментальном реакторе использована схема с жидким анодом. Проведено сравнение формы подаваемого на электроды напряжения – синусоидального и импульсно-периодического наносекундного, и времени обработки, на процесс химической активации воды. Оптическая визуализация процесса взаимодействия плазмы разрядов с жидкостью показала, что плазма импульсного разряда является почти однородной, в то время как при синусоидальном разряде формируется порядка четырех интенсивных стримеров. Для наносекундного разряда характерен длительный переходный процесс, свидетельствующий о несогласованном характере разряда. В то же время, при использовании наносекундного разряда образуется большее количество озона и пероксида водорода, чем при синусоидальной форме импульса.

В кратком обзоре невозможно учесть все особенности реализации электроразрядных методов очистки воды. В частности, нами здесь не затрагивались вопросы образования плазмы разряда, хотя, как отмечается в работе [51], механизмы формирования и развития лидерной (стримерной) системы существенно зависят от параметров жидкой среды, в том числе процессы тепловой диссоциации воды и образование ионов H^+ и OH^- . Более или менее полный обзор процессов образования нетермической плазмы разряда, наиболее часто используемой в последнее время для процессов электроразрядной очистки воды (это следует и из нашего обзора), опубликован в [52]. Рассмотрен разряд в различных системах: в жидкости, в контакте с жидкостью, в пузырьковых средах, а также при различных конфигурациях электродных систем, схемах подачи жидкости или газа.

Выводы

В реакторах электрогидравлического разряда, а также в гетерогенных средах, где плазма производится непосредственно в жидкости, материал электродов или металлозагрузки имеет значительное влияние на разложение органических соединений и окисление других примесей из-за контакта плазмы с поверхностью электродов и формирования эродирующих частиц в воде. Такие реакторы могут быть оптимизированы путем смещения одного из электродов в газовую среду и преобразования реактора к гибриднему типу, где плазма формируется в газовой среде, а также в жидкостной среде.

Вид разряда в одной и той же системе может зависеть как от электротехнических параметров разрядной цепи, так и геометрических, совокупность которых определяет характер развития разряда, что в свою очередь, влияет на особенности протекания реакций в жидкости.

Эффективность очистки воды от различных загрязнителей может зависеть от целого ряда факторов: вида разряда, полярности электродов, параметров приложенного напряжения, электропроводности и уровня pH жидкости, толщины слоя воды, скорости ее протока или перемешивания, высоты электрода над поверхностью и т.п. Например, импульс положительной полярности будет иметь высокую эффективность в электрогидравлическом или пузырьковом реакторе, в то же время импульс отрицательной полярности дает лучшую производительность в разрядных реакторах с газовой средой. Электрический разряд в газовой среде является более эффективным для разложения органики, чем разряд в жидкости.

Фактически, для каждого практического применения плазмы разряда необходимо разрабатывать и приспособлять специальные плазменные источники для того, чтобы получить оптимальные плазменные свойства. Определение связи между плазменными свойствами и наблюдаемыми эффектами является существенным для дальнейшей оптимизации метода.

Акцент исследований постепенно смещается в сторону применения разряда в водо-воздушной среде. При этом все чаще применяется неравновесная плазма, часто называемая нетермической плазмой, имеющая дополнительное преимущество, поскольку обеспечивает высокую энергетическую эффективность из-за отсутствия затрат энергии на Джоулев нагрев.

Наряду с атмосферным воздухом в ряде реакторов применялись другие газы. Кислород является наиболее предпочтительным газом для питания плазмы, так как он в основном увеличивает энергетическую эффективность по сравнению с другими газами включая воздух и аргон. Но применение других газов, да еще и при давлениях, отличающихся от атмосферного, может усложнить конструкцию реактора и увеличить удельную стоимость очистки.

Анионы NO_3^- и NO_2^- , которые возникают при разряде в воздухе, играют важную роль в подкислении воды, что важно для биологических применений. С другой стороны, эти побочные продукты оксида азота оказывают неблагоприятное влияние на процесс обработки газа из-за их реакций с загрязняющими веществами и промежуточными побочными продуктами, что приводит к получению более токсичных соединений. Следовательно, прежде чем использовать DBD в любом приложении, следует охарактеризовать тенденции производства озона и образования оксидов азота.

Таким образом, очистка воды – это технология, которая широко изучалась для многих видов нетепловой плазмы, таких как диэлектрические барьерные разряды (DBD), плазменная коронная струя, плавающие скользящие дуги и т. п. Фактически, исследования слишком многочисленны, чтобы перечислить их в этой работе. Это показывает, что тема активно иссле-

дуются, но также и то, что для всех приложений не найдено окончательного решения или оптимальной технологии. Одна из основных причин заключается в том, что не каждое приложение для очистки воды приносит одно и то же состояние плазмы.

Оптимизация плазменных реакторов для очистки воды с точки зрения затрат энергии и токсичности сточных вод – сложная задача, которая требует еще больших исследовательских усилий и понимания. С положительной стороны, обработка воды на основе плазмы уже показала себя как универсальная технология, которая может найти применение при очистке биологического, органического и неорганического загрязнения после достаточной оптимизации. В качестве дополнительного преимущества его гибкая конструкция позволяет легко сочетаться с другими современными методами обработки. Такие комбинации могут привести к интересным синергетическим эффектам и дальнейшей оптимизации.

В настоящее время можно с уверенностью утверждать, что к промышленному применению практически готовы методы очистки природных вод с невысокими концентрациями загрязнителей с помощью объемного барьерного разряда в воздушно-капельных смесях. Их можно применять для водоподготовки в регионах, где вода еще не слишком загрязнена. Неплохо проявляют себя методы очистки сточных вод гальванических производств при разряде в гетерогенных средах, даже при очень высоких концентрациях ионов тяжелых металлов в жидкости. Однако они также еще требуют доработки с точки зрения оптимизации энергозатрат при проточных режимах обработки воды в промышленных объемах и масштабирования метода.

Список литературы:

1. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А. Кульский. – К.: Наук. думка, 1971. – 506 с.
2. Гребенюк В.Д. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод гальванических производств / В.Д. Гребенюк, Т.Т. Соболевская, А.Г. Махно // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, № 5. – С. 407-421.
3. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности / Л.А. Юткин. – СПб: «Машиностроение», 1986. – 252 с.
4. Зыкина Л.Н. Обеззараживание речной воды высоковольтными разрядами / Л.Н. Зыкина, В.С. Голдаев // Электронная обработка материалов. – 1974. – № 2. – С. 67-68.
5. Рязанов Н.Д. Действие обеззараживающих факторов импульсного электрического разряда в воде / Н.Д. Рязанов, Е.Н. Перевазкина // Электронная обработка материалов. – 1984. – № 2. – С. 43-45.
6. Богуславский Л.З., Жук И.А., Кривицкий Е.В., Скорых В.В. Пат. 1820697, Россия. Устройство для обработки воды электрическими разрядами. 1993.
7. Богуславский Л.З. Плазменные фильтры для обеззараживания сточных вод / Л.З. Богуславский, Е.В. Кривицкий, В.Н. Петриченко // Электронная обработка материалов. – 1995. – № 2. – С. 22-26.
8. Петриченко С.В. Протяженный коронный разряд в сильных водных электролитах / С.В. Петриченко // Электронная обработка материалов. – 2005. – № 2. – С. 58-63.
9. Petrichenko S.V. Control of the discharge plasma effective volume at the contact electrospark process in liquid / S.V. Petrichenko // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2008. – Vol. 44, iss. 3. – P. 169-174.
10. Левченко В.Ф. Опытнo-промышленный реактор очистки воды по электроимпульсной технологии / В.Ф. Левченко, В.П. Сергеевков, М.Г. Тютюник // Электрический разряд в жидкости и его применение в промышленности. – Николаев, 1988. – Ч. 2. – 227 с.
11. Левченко В.Ф. Электроимпульсный метод комплексной переработки материалов / В.Ф. Левченко // Проблемы машиностроения. – 1992. – Вып. 38. – С. 78-86.
12. Ющишина А.Н. Седиментационные характеристики электроразрядных гидроксидов алюминия и железа / А.Н. Ющишина, А.А. Зубенко, Л.А. Петриченко, А.П. Малюшевская, А.А. Смалько, С.А. Хайнацкий // Электронная обработка материалов. – 2005. – № 3. – С. 46-50.
13. Хайнацкий С.А. Экспериментальное исследование некоторых закономерностей эрозии алюминиевых и железных гранул при высоковольтных электрических разрядах в реакторе с металлической загрузкой / С.А. Хайнацкий, А.А. Зубенко, А.А. Смалько // Электронная обработка материалов. – 2005. – № 4. – С. 62-65.
14. Khainatskii S.A. Removal of heavy-metal ions from water by means of high-voltage discharges in reactors with a granulated metal charge. II. Industrial galvanic wastewater / S.A. Khainatskii, A.A. Zubenko, L.A. Petrichenko, A.A. Smal'ko, V.A. Kreshchenko, N.E. Ponomarenko, T.V. Tyurina // Surface Engineering And Applied Electrochemistry. – 2005. – No. 6. – P. 44-49.
15. Khainatskii S.A. Removal of heavy-metal ions from water by means of high-voltage discharges in reactors with a granulated metal charge. I. Model solutions / S.A. Khainatskii, A.A. Zubenko, L.A. Petrichenko, A.A. Smal'ko, V.A. Kreshchenko, V.L. Kovalenko // Surface Engineering And Applied Electrochemistry. – 2005. – No. 6. – P. 50-55.
16. Даниленко Н.Б. Химические реакции при действии импульсных электрических разрядов на активную металлическую загрузку в растворе солей хрома (VI) / Н.Б. Даниленко, Г.Г. Савельев, Н.А. Яворовский, Т.А. Юрмазова // Журнал Прикладной Химии. – 2007. – Т. 80, № 1. – С. 88-94.
17. Lobanova G.L. Investigation of the mechanism of microplasma impact on iron and aluminum load using solutions of organic substances / G.L. Lobanova, T.A. Yurmazova, L.N. Shiyan, D.A. Voyno // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 81. – URI: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/81/1/012076/meta>.
18. Lobanova G.L. Electropulse treatment of water solution of humic substances in a layer iron granules in process of water treatment / G.L. Lobanova, T.A. Yurmazova, L.N. Shiyan, K.I. Machekhina // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 110. – URI: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/110/1/012098/pdf>.
19. Lobanova G.L. Destruction of humic substances by pulsed electrical discharge / G.L. Lobanova, T.A. Yurmazova, L.N. Shiyan, K.I. Machekhina, M.A. Davidenko // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 168. – URI: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/168/1/012012>.
20. Parkansky N. Electrode erosion during submerged arc treatment of methylene blue water solution / N. Parkansky, V. Yakubov, I.I. Beilis, R.L. Boxma, O. Berkh // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2015. – Vol. 48, No. 22. – URI: <http://10.1088/0022-3727/48/22/225202>.
21. Бадалян А.М. Высокоэффективный метод уничтожения органических загрязнений в воде / А.М. Бадалян, О.В. Поляков, А.М. Сорокин, Е.К. Подгорная // Письма в ЖТФ. – 1996. – Т. 22, № 15. – С. 20.

22. Бугаенко Л.Т. Механизм разрушения углеводов в водной эмульсии под действием анодных микроарядов / Л.Т. Бугаенко, Т.А. Калинина, Г.В. Ковалев, А.М. Сизиков // Химия высоких энергий. – 2004. – Т. 38, № 2. – С. 143-150.
23. Пискарев И.М. Выбор условий электрического разряда при генерировании химически активных частиц для разложения примесей в воде / И.М. Пискарев // Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69, вып. 1. – С. 58-65.
24. Sugama Chie Glow Discharge Formation over Water Surface at Saturated Water Vapor Pressure and Its Application to Wastewater Treatment / Sugama Chie, Tochikubo Fumiyoshi, Uchida Satoshi // Japanese Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 45, No. 11. – P. 8858-8863.
25. Белинский В.В. Импульсный коронный разряд на поверхность электропроводящей жидкости и его использование для обработки воды / В.В. Белинский, И.В. Божко, Д.В. Чарный // Техническая электродинамика. – 2010. – № 3. – С. 21-27.
26. Богуславський Л.З., Казарян Ю.Г., Струк Я.П., Куніженков В.В., Ярошинський М.С. Пат. 99276, Україна. Установка для знезараження води. 2015.
27. Grabowski L.R. Breakdown of methyleneblue and methylorange by pulsed corona discharge / L.R. Grabowski, E.M. van Veldhuizen, A.J.M. Pemenand, W.R. Rutgers // Plasma Sources Science and Technology. – 2007. – Vol. 16, No. 2. – URI: <http://10.1088/0963-0252/16/2/003>.
28. Богуславський Л.З. Установка для обеззараживання води високочастотним стримерним разрядом / Л.З. Богуславський, Н.С. Ярошинський // Збірник наукових праць національного університету кораблебудування. – Миколаїв: НУК, 2015. – № 5. – С. 88-93.
29. Marotta E. Products and mechanisms of the oxidation of organic compounds in atmospheric air plasmas / E. Marotta, M. Schiorlin, M. Rea, C. Paradisi // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – Vol. 43, No. 12. – URI: <http://10.1088/0022-3727/43/12/124011>.
30. Huiskamp T. (Sub)nanosecond transient plasma for atmospheric plasma processing experiments: application to ozone generation and NO removal / T. Huiskamp, W.F.L.M. Hoeben, F.J.C.M. Beckers, E.J.M. van Heeschand, A.J.M. Pemen // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – Vol. 50, No. 40. – URI: <http://10.1088/1361-6463/aa8617>.
31. Roy N.C. OH and O radicals production in atmospheric pressure air/Ar/H₂O gliding arc discharge plasma jet / N.C. Roy, M.R. Talukder, A.N. Chowdhury // Plasma Science and Technology. – 2017. – Vol. 19, No. 12. – URI: <http://10.1088/2058-6272/aa86a7>.
32. Pongric B. Fast imaging of intermittent electro-spraying of water with positive corona discharge / B. Pongric, H.H. Kim, M. Janda, V. Martisovits, Z. Machala // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – Vol. 47, No. 31. – URI: <http://10.1088/0022-3727/47/31/315202>.
33. Богуславський Л.З., Кучеренко В.В., Брустецький Е.В. Пат. 15940 А, Україна. Устрійство для обробки жидкости електрическим разрядом. 1997.
34. Wang X. Characteristics of Electrode-Water-Electrode Discharge and its Application to Water Treatment / X. Wang, Z. Li, X. Zhang, L. Lei // Plasma Science and Technology. – 2014. – Vol. 16, No. 5.
35. Wang X. High Conductivity Water Treatment Using Water Surface Discharge with Nonmetallic Electrodes / X. Wang, X. Zhang, L. Lei // Plasma Science and Technology. – 2013. – Vol. 15, No. 6.
36. Shang K. Activation of peroxydisulfate by gas-liquid pulsed discharge plasma to enhance the degradation of p-nitrophenol / K. Shang, H. Wang, J. Li, N. Lu, N. Jiang, Y. Wu // Plasma Science and Technology. – 2017. – Vol. 19, No. 6. – URI: <http://10.1088/2058-6272/aa6616>.
37. Lukes P. Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor / P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, V. Janda, P. Sunka // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2005. – Vol. 38, No. 3. – URI: <http://10.1088/0022-3727/38/3/010>.
38. Rodriguez-Mendez B.G. Bacterial inactivation in water by means of a combined process of pulsed dielectric barrier discharge and silver-modified natural zeolite / B.G. Rodriguez-Mendez, R. Lopez-Callejas, M.T. Olgun, A.N. Hernandez-Arias, R. Valencia-Alvarado, R. Pena-Eguiluz, A. Mercado-Cabrera, D. Alcantara-Diaz, A.E. Munoz-Castroand, A. de la Piedad-Beneitez // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – Vol. 47, No. 23. – URI: <http://10.1088/0022-3727/47/23/235401>.
39. Takeuchi N. Modelling chemical reactions in dc plasma inside oxygen bubbles in water / N. Takeuchi, Y. Ishii, K. Yasuoka // Plasma Sources Science and Technology. – 2012. – Vol. 21, No. 1.
40. Uehara S. Development of a capillary plasma pump with vapour bubble for water purification: experimental and theoretical investigation / S. Uehara, K. Ishihataand, H. Nishiyama // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – Vol. 49, No. 40.
41. Sohbatzadeh F. Effect of electrical discharge in water on concentration of nitrate solution / F. Sohbatzadeh, H. Bagheri, R. Safari // Chinese Physics B. – 2017. – Vol. 26, No. 2.
42. Яворовський Н.А. Импульсный барьерный разряд как метод обработки воды: активные частицы-окислители в водовоздушном потоке / Н.А. Яворовський, Я.И. Корнев, С.В. Прейс, С.С. Пельцман, М.Б. Хаскельберг, Б.Н. Чен // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 2. – С. 108-113.
43. Baroch P. Special type of plasma dielectric barrier discharge reactor for direct ozonization of water and degradation of organic pollution / P. Baroch, N. Saito, O. Takai // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Vol. 41, No. 8. – URI: <http://10.1088/0022-3727/41/8/085207>.
44. Kim M.H. Efficient generation of ozone in arrays of micro-channel plasmas / M.H. Kim, J.H. Chol, S.B. Ban, R.Y. Choi, E.J. Kwon, S.-J. Parkand, J.G. Eden // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – Vol. 46, No. 30. – URI: <http://10.1088/0022-3727/46/30/305201>.
45. Wu H. Degradation of Aniline Wastewater Using Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure / H. Wu, Z. Fang, Y. Xu // Plasma Science and Technology. – 2015. – Vol. 17, No. 3.
46. Abdelaziz A.A. Characterization of surface dielectric barrier discharge influenced by intermediate frequency for ozone production / A.A. Abdelaziz, T. Ishijima, T. Seto, N. Osawa, H. Wedaa, Yo. Otani // Plasma Sources Science and Technology. – 2016. – Vol. 25, No. 3. – URI: <http://10.1088/0963-0252/25/3/035012>.
47. Barillas L. Design of a Prototype of Water Purification by Plasma Technology as the Foundation for an Industrial Wastewater Plant / L. Barillas // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – Vol. 591, conf. 1. – URI: <http://10.1088/1742-6596/591/1/012057>.
48. Quyen N.T. Improvement of water quality using dielectric barrier discharge plasma / N.T. Quyen, T. Traikoo, R. Nitisoravut, T. Onjun // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 860, conf. 1.
49. Wang B. A novel large-scale plasma source: two discharge modes and their correlation to the production of aqueous reactive species / B. Wang, D. Liu, Z. Zhang, Q. Li, Z. Liu, L. Guo, X. Wang, M. G. Kong // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – Vol. 50, No. 30. – URI: <http://10.1088/1361-6463/aa7a90>.
50. Neretti G. Characterization of a dielectric barrier discharge in

contact with liquid and producing a plasma activated water / G. Neretti, M. Taglioli, G. Colonna, C.A. Borghi // Plasma Sources Science and Technology. – 2017. – Vol. 26, No 1. – URI: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6595/26/1/015013/meta>.

51. Kuskova N.I. Spark discharges in condensed media / N.I. Kuskova // Technical Physics. – 2001. – Vol. 46, iss. 2. – P. 182-185.

52. Bruggeman P. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids / P. Bruggeman, C. Leys // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2009. – Vol. 42, No 5.

References(transliterated):

1. Kul'skiy L.A. Teoreticheskie osnovy i tekhnologiya konditsionirovaniya vody [Theoretical basis and technology of water conditioning]. Kiev, Nauk. dumka, 1971. 506 p.

2. Grebenyuk V.D., Sobolevskaya T.T., Makhno A.G. Sostoyanie i perspektivy razvitiya metodov ochistki stochnykh vod gal'vanicheskikh proizvodstv. Khimiya i tekhnologiya vody. 1989. Vol. 11, no. 5. P. 407-421.

3. Yutkin L.A. Elektrogidravlicheskiy effekt i ego primeneniye v promyshlennosti. SPb, "Mashinostroeniye", 1986. 252 p.

4. Zykina L.N., Goldaev B.C. Obezrazzhivaniye rechnoy vody vysokovol'tnymi razryadami. Elektronnyaya obrabotka materialov. 1974. No. 2. P. 67-68.

5. Ryazanov N.D., Perevyazkina E.H. Deystvie obezrazzhivayushchikh faktorov impul'snogo elektricheskogo razryada v vode. Elektronnyaya obrabotka materialov. 1984. No. 2. P. 43-45.

6. Boguslavskiy L.Z., Zhuk I.A., Krivitskiy E.V., Skorykh V.V. Ustroystvo dlya obrabotki vody elektricheskimi razryadami. Patent Rossiya, No. 1820697, 1993.

7. Boguslavskiy L.Z., Krivitskiy E.V., Petrichenko V.N. Plazmennyye fil'try dlya obezrazzhivaniya stochnykh vod. Elektronnyaya obrabotka materialov. 1995. No. 2. P. 22-26.

8. Petrichenko S.V. Prot'yazhennyy koronnyy razryad v sil'nykh vodnykh elektrolitakh. Elektronnyaya obrabotka materialov. 2005. No. 2. P. 58-63.

9. Petrichenko S.V. Control of the discharge plasma effective volume at the contact electrospark process in liquid. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2008. Vol. 44, iss. 3. P. 169-174.

10. Levchenko V.F., Sergeenkov V.P., Tyutyunik M.G. Opytno-promyshlennyy reaktor ochistki vody po elektroimpul'snoy tekhnologii. Elektricheskyy razryad v zhidkosti i ego primeneniye v promyshlennosti. Nikolaev, 1988. Part 2. 227 p.

11. Levchenko V.F. Elektroimpul'snyy metod kompleksnoy pererabotki materialov. Problemy mashinostroeniya. 1992. Iss. 38. P. 78-86.

12. Yushchishina A.N., Zubenko A.A., Petpichenko L.A., Malyushevskaya A.P., Smal'ko A.A., Khaynatskiy S.A. Sedimentatsionnyye kharakteristiki elektrorazryadnykh gidroksidov alyuminiya i zheleza. Elektronnyaya obrabotka materialov. 2005. No. 3. P. 46-50.

13. Khaynatskiy S.A., Zubenko A.A., Smal'ko A.A. Eksperimental'noye issledovaniye nekotorykh zakonomernostey erozii alyuminiyevykh i zheleznykh granul pri vysokovol'tnykh elektricheskikh razryadakh v reaktore s metallicheskoy zagruzkoj. Elektronnyaya obrabotka materialov. 2005. No.4. P. 62-65.

14. Khainatskii S.A. Zubenko A.A., Petrichenko L.A., Smal'ko A.A., Kreshchenko V.A., Ponomarenkoand N.E., Tyurina T.V. Removal of heavy-metal ions from water by means of high-voltage discharges in reactors with a granulated metal charge. II. Industrial galvanic wastewater. Surface Engineering And Applied Electrochemistry. 2005. No. 6. P. 44-49.

15. Khainatskii S.A., Zubenko A.A., Petrichenko L.A., Smal'ko A.A., Kreshchenko V.A., Kovalenko V.L. Removal of heavy-metal ions from water by means of high-voltage discharges in

reactors with a granulated metal charge. I. Model solutions. Surface Engineering And Applied Electrochemistry. 2005. No. 6. P. 50-55.

16. Danilenko N.B., Savel'ev G.G., Yavorovskiy N.A., Yurmazova T.A. Khimicheskie reaktsii pri deystvii impul'snykh elektricheskikh razryadov na aktivnyuyu metallicheskuyu zagruzku v rastvore soley xpoma (VI). Zhurnal Prikladnoy Khimii. 2007. Vol. 80, no 1. P. 88-94.

17. Lobanova G.L., Yurmazova T.A., Shiyani L.N., Voyno D.A. Investigation of the mechanism of microplasma impact on iron and aluminum load using solutions of organic substances. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 81. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/81/1/012076/meta>.

18. Lobanova G.L., Yurmazova T.A., Shiyani L.N., Machekhina K.I. Electropulse treatment of water solution of humic substances in a layer iron granules in process of water treatment. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 110. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/110/1/012098/pdf>.

19. Lobanova G.L., Yurmazova T.A., Shiyani L.N., Machekhina K.I., Davidenko M.A. Destruction of humic substances by pulsed electrical discharge. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. Vol. 168. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/168/1/012012>.

20. Parkansky N., Yakubov V., Beilis I.I., Boxma R.L., Berkh O. Electrode erosion during submerged arc treatment of methylene blue water solution. Journal of Physics D: Applied Physics. 2015. Vol. 48, no. 22. Available at: <http://10.1088/0022-3727/48/22/225202>.

21. Badalyan A.M., Polyakov O.V., Sorokin A.M., Podgornaya E.K. Vysokoeffektivnyy metod unichtozheniya organicheskikh zagryazneniy v vode. Pis'ma v ZhTF. 1996. Vol. 22, no 15. P. 20.

22. Bugaenko L.T., Kalinina T.A., Kovalev G.V., Sizikov A.M. Mekhanizm razrusheniya uglevodorodov v vodnoyemul'sii pod deystviem anodnykh mikrorazryadov. Khimiya vysokikh energiy. 2004. Vol. 38, no 2. P. 143-150.

23. Piskarev I.M. Vybor usloviy elektricheskogo razryada pri generirovaniy khimicheski aktivnykh chastits dlya razlozheniya primesey v vode. Zhurnal tekhnicheskoy fiziki. 1999. Vol. 69, iss. 1. P. 58-65.

24. Sugama Chie, Tochikubo Fumiyoshi, Uchida Satoshi. Glow Discharge Formation over Water Surface at Saturated Water Vapor Pressure and Its Application to Wastewater Treatment. Japanese Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 45, no. 11. P. 8858-8863.

25. Belinskiy V.V., Bozhko I.V., Charnyy D.V. Impul'snyy koronnyy razryad na poverkhnost' elektroprovodyashchey zhidkosti i ego ispol'zovaniye dlya obrabotki vody. Tekhnicheskaya elektrodinamika. 2010. No 3. P. 21-27.

26. Boguslavskiy L.Z., Kazaryan Yu.G., Struk Ya.P., Kunizhenkov V.V., Yaroshinskiy M.S. Ustanovka dlya znezharzhennya vodi. Patent Ukraine, no. 99276, 2015.

27. Grabowski L.R., van Veldhuizen E.M., Pemenand A.J.M., Rutgers W.R. Breakdown of methyleneblue and methylorange by pulsed corona discharge. Plasma Sources Science and Technology. 2007. Vol. 16, no. 2. Available at: <http://10.1088/0963-0252/16/2/003>.

28. Boguslavskiy L.Z., Yaroshinskiy N.S. Ustanovka dlya obezrazzhivaniya vody vysokochastotnym strimernym razryadom. Zbirnik naukovikh prats' natsional'nogo universitetu korablebuduvannya. Mykolayiv, 2015. No. 5. P. 88-93.

29. Marotta E., Schiorlin M., Rea M., Paradisi C. Products and mechanisms of the oxidation of organic compounds in atmospheric air plasmas. Journal of Physics D: Applied Physics. 2010. Vol. 43, no. 12. Available at: [74](http://10.1088/0022-</p>
</div>
<div data-bbox=)

3727/43/12/124011.

30. Huiskamp T., Hoeben W.F.L.M., Beckers F.J.C.M., van Heeschand E.J.M., Pemen A.J.M. (Sub)nanosecond transient plasma for atmospheric plasma processing experiments: application to ozone generation and NO removal. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017. Vol. 50, no. 40. Available at: <http://10.1088/1361-6463/aa8617>.
31. Roy N.C., Talukder M.R., Chowdhury A.N. OH and O radicals production in atmospheric pressure air/Ar/H₂O gliding arc discharge plasma jet. *Plasma Science and Technology*. 2017. Vol. 19, no. 12. Available at: <http://10.1088/2058-6272/aa86a7>.
32. Pongric B., Kim H.H., Janda M., Martisovits V., Machala Z. Fast imaging of intermittent electro-spraying of water with positive corona discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014. Vol. 47, no. 31. Available at: <http://10.1088/0022-3727/47/31/315202>.
33. Boguslavskiy L.Z., Kucherenko V.V., Bristetskiy E.V. Ustroystvo dlya obrabotki zhidkosti elektricheskim razryadom. Patent Ukraine, no. 15940 A, 1997.
34. Wang X., Li Z., Zhang X., Lei L. Characteristics of Electrode-Water-Electrode Discharge and its Application to Water Treatment. *Plasma Science and Technology*. 2014. Vol. 16, no. 5.
35. Wang X., Zhang X., Lei L. High Conductivity Water Treatment Using Water Surface Discharge with Nonmetallic Electrodes. *Plasma Science and Technology*. 2013. Vol. 15, no. 6.
36. Shang K., Wang H., Li J., Lu N., Jiang N., Wu Y. Activation of peroxydisulfate by gas-liquid pulsed discharge plasma to enhance the degradation of p-nitrophenol. *Plasma Science and Technology*. 2017. Vol. 19, no. 6. Available at: <http://10.1088/2058-6272/aa6616>.
37. Lukes P., Clupek M., Babicky V., Janda V., Sunka P. Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005. Vol. 38, no. 3. Available at: <http://10.1088/0022-3727/38/3/010>.
38. Rodriguez-Mendez B.G., Lopez-Callejas R., Olgun M.T., Hernandez-Arias A.N., Valencia-Alvarado R., Pena-Eguiluz R., Mercado-Cabrera A., Alcantara-Diaz D., Munoz-Castroand A.E., de la Piedad-Beneitez A. Bacterial inactivation in water by means of a combined process of pulsed dielectric barrier discharge and silver-modified natural zeolite. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014. Vol. 47, no. 23. Available at: <http://10.1088/0022-3727/47/23/235401>.
39. Takeuchi N., Ishii Y., Yasuoka K. Modelling chemical reactions in dc plasma inside oxygen bubbles in water. *Plasma Sources Science and Technology*. 2012. Vol. 21, no. 1.
40. Uehara S., Ishihataand K., Nishiyama H. Development of a capillary plasma pump with vapour bubble for water purification: experimental and theoretical investigation. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016. Vol. 49, no. 40.
41. Sohbatzadeh F., Bagheri H., Safari R. Effect of electrical discharge in water on concentration of nitrate solution. *Chinese Physics B*. 2017. Vol. 26, no. 2.
42. Yavorovskiy N.A., Kornev Ya.I., Preys S.V., Pel'tsman S.S., Khaskel'berg M.B., Chen B.N. Impul'snyy bar'ernyy razryad kak metod obrabotki vody: aktivnye chastitsy-okisliteli v vodo-vozdushnom potoke. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2006. Vol. 309, no 2. P. 108-113.
43. Baroch P., Saito N., Takai O. Special type of plasma dielectric barrier discharge reactor for direct ozonization of water and degradation of organic pollution. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008. Vol. 41, no 8. Available at: <http://10.1088/0022-3727/41/8/085207>.
44. Kim M.H., Cho J.H., Ban S.B., Choi R.Y., Kwon E.J., Parkand S-J., Eden J.G. Efficient generation of ozone in arrays of microchannel plasmas. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2013. Vol. 46, no 30. Available at: <http://10.1088/0022-3727/46/30/305201>.
45. Wu H., Fang Z., Xu Ya. Degradation of Aniline Wastewater Using Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure. *Plasma Scienceand Technology*. 2015. Vol. 17, no. 3.
46. Abdelaziz A.A., Ishijima T., Seto T., Osawa N., Wedaa H., Otani Yo. Characterization of surface dielectric barrier discharge influenced by intermediate frequency for ozone production. *Plasma Sources Science and Technology*. 2016. Vol. 25, no. 3. Available at: <http://10.1088/0963-0252/25/3/035012>.
47. Barillas L. Design of a Prototype of Water Purification by Plasma Technology as the Foundation for an Industrial Wastewater Plant. *Journal of Physics: Conference Series*. 2015. Vol. 591, conf. 1. Available at: <http://10.1088/1742-6596/591/1/012057>.
48. Quyen N.T., Traikoo T., Nitorisavut R., Onjun T. Improvement of water quality using dielectric barrier discharge plasma. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Vol. 860, conf. 1.
49. Wang B., Liu D., Zhang Z., Li Q., Liu Z., Guo L., Wang X., Kong M.G. A novel large-scale plasma source: two discharge modes and their correlation to the production of aqueous reactive species. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017. Vol. 50, no 30. Available at: <http://10.1088/1361-6463/aa7a90>.
50. Neretti G., Taglioli M., Colonna G., Borghi C.A. Characterization of a dielectric barrier discharge in contact with liquid and producing a plasma activated water. *Plasma Sources Science and Technology*. 2017. Vol. 26, no 1. Available at: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6595/26/1/015013/meta>.
51. Kuskova N.I. Spark discharges in condensed media. *Technical Physics*. 2001. Vol. 46, iss. 2. P. 182-185.
52. Bruggeman P., Leys C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol. 42, no 5.

Поступила (received) 22.03.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Хайнацький Сергій Олександрович (Хайнацкий Сергей Александрович, Khainatskyu Sergey Aleksandrovich) – Інститут імпульсних процесів та технологій НАН України, науковий співробітник, м. Миколаїв, Україна; e-mail: Khainatskyu@gmail.com

Христо Олександр Іванович (Христо Александр Иванович, Khrysto Oleksandr Ivanovich) – кандидат технічних наук, Інститут імпульсних процесів та технологій НАН України, науковий співробітник, м. Миколаїв, Україна; e-mail: alexander.khristo@ukr.net

Шведов Леонід Петрович (Шведов Леонид Петрович, Shvedov Leonid Petrovich) – Інститут імпульсних процесів та технологій НАН України, провідний інженер, м. Миколаїв, Україна; e-mail: defr@iipr.com.ua