

УДК 629.782.519.711

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПУТЕМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛАВИНОСТРИМЕРНЫХ РАЗРЯДОВ

© 2015 О.Е. Кондратьева¹, И.В. Королев¹, А.В. Кухно¹, Л.М. Макальский¹,
О.М. Цеханович²

¹Национальный исследовательский университет
Московский энергетический институт

²Национальный исследовательский технологический университет
Институт стали и сплавов, г. Москва

Статья поступила в редакцию 17.11.2015

В работе рассмотрено воздействие на водные растворы солей тяжелых металлов и коллоидов, трудно выводимых из воды, лавиностримерным разрядом. Показано, что разряд изменяет количественный состав отдельных свободных ионов и радикалов в растворах, переводя их в нерастворимые соединения. Продемонстрировано уменьшение в растворах ионов тяжелых металлов и разрушение коллоидов. Показано осветление раствора и формирование нерастворимого осадка при воздействии на марганцевоокислый калий и метилоранж. Показано, что применение лавиностримерного разряда над поверхностью раствора приводит к очистке воды от ионов тяжелых металлов и органических включений.

Ключевые слова: лавиностримерный разряд, тяжелые ионы металлов, органические включения, коллоиды, очистка воды

Важной проблемой использования водных ресурсов пресной воды становится их загрязнение неорганическими и органическими стоками при недостаточной очистке сточных, промышленных и коммунальных вод, вод промышленных, пищевых и пищеперерабатывающих предприятий, а также загрязнением ее стоками животноводческих комплексов. Вода открытых водоемов, очищенная от механических взвесей, содержит вещества, которые приводят к качественным изменениям ее свойств. В ней появляются избыточные минералы, органические вещества, обуславливающие неприятные запахи, привкусы, появляются вредные микробы и вирусы, что заставляет проводить дополнительную очистку и обеззараживание воды. Проведение такой очистки часто сопровождается применением химических веществ и реагентов, избыточное количество которых также опасно для живых

организмов. В данной работе рассматриваются результаты исследований перспективного направления очистки воды при создании технологии оптимизации жизнедеятельности населения с применением электрофизического метода как инструмента зеленой химии в агропищевых и промышленных технологиях. Очистка воды реализовывалась также при формировании разрядов над поверхностью воды.

При возникновении сильных электрических полей, соответствующих возникновению электрических разрядов, в воздушном промежутке возникают ионизационные процессы, которые приводят к возбуждению молекул газа с появлением ультрафиолетового излучения, продвижению лавин электронов, прилипанию электронов к молекулам воздуха и появлению ионов. Электроны и ионы способствуют формированию объемных зарядов, появлению плазменных динамических процессов в виде лавин и стримеров. Они обеспечивают появление электромагнитного излучения, создают сильные поля, которые обеспечивают «бомбардировку» ионами и электронами поверхности воды, если она является плоским электродом. Возбуждение молекул кислорода обеспечивает появление озона, жесткого и мягкого ультрафиолета, которые способствуют обеззараживанию воды. Кроме того, взаимодействие озона с водой приводит к появлению перекиси водорода, а высокоэнергетичные электроны в разрядном промежутке создают волны ионизации

Кондратьева Ольга Евгеньевна, кандидат технических наук, доцент, заведующая кафедрой инженерной экологии и охраны труда. E-mail: olgavin@yandex.ru

Королев Илья Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной экологии и охраны труда. E-mail: koroleviv@mail.ru

Кухно Андрей Валерьевич, аспирант. E-mail: kuchnoav@mail.ru

Макальский Леонид Михайлович, кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной экологии и охраны труда. E-mail: mak1306@mail.ru

Цеханович Ольга Михайловна, кандидат технических наук, доцент. E-mail: Olgagzhel@mail.ru

с излучениями в СВЧ диапазоне, которые приводят к активации процессов разложения органических и неорганических соединений с большим молекулярным весом. В настоящее время эти разрядные процессы, реализованные в виде тлеющего разряда, создавались при пониженных давлениях в межэлектродном пространстве, а это усложняет технологию и увеличивает общие затраты энергии на очистку воды [2, 3].

Одним из индикаторов очистки воды от органических загрязнителей часто выбирают метилоранж ($C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$), который обычно обеспечивает кислотно-основную индикацию испытываемых растворов, в то же время является синтетическим органическим красителем и солью натрия. Присутствие в растворе воды метилоранжа придает ему окраску, соответствующую рН. (Раствор метилоранжа меняет цвет от красного в кислой к оранжевому в нейтральной среде и становится жёлтым в щелочной среде, поэтому в присутствии метилоранжа распознается кислотность испытываемого раствора.) Очистка воды от индикатора требует создание в растворе

специальных условий. Очистка воды от метилоранжа позволяет имитировать очистку от органических соединений и красителей. Наиболее эффективным способом очистки воды от метилоранжа считают окисление раствора перекисью водорода (H_2O_2) при воздействии ультрафиолетового излучения (УФ) в присутствии катализатора - наночастиц двуокиси титана (TiO_2) [1]. Рассмотренные условия вывода метилоранжа из воды позволяют ориентироваться на эффективное и устойчивое разложение органических веществ и красителей из коллоидов, превращение их в чистую воду и нерастворимые компоненты с помощью физико-химических методов и позволяют разработать технологии очистки воды от органики и красителей. Очистка воды реализовывалась также при формировании разрядов над поверхностью воды. Реализовать разрядные явления при нормальном давлении с перечисленными воздействующими факторами удалось при создании в разрядном промежутке лавиностримерных разрядов.

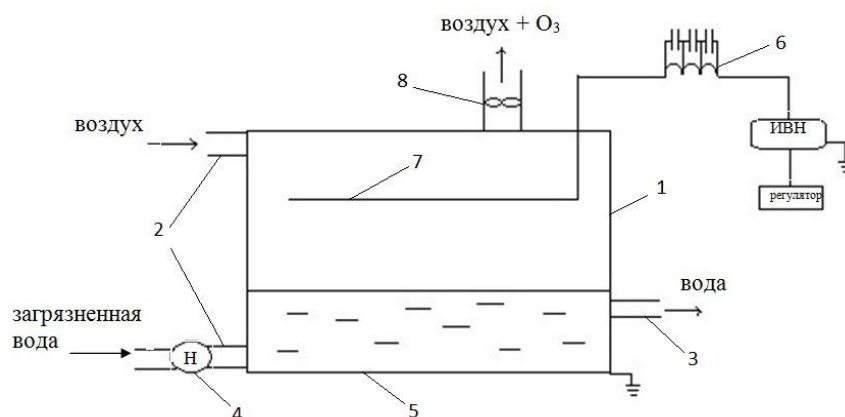


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

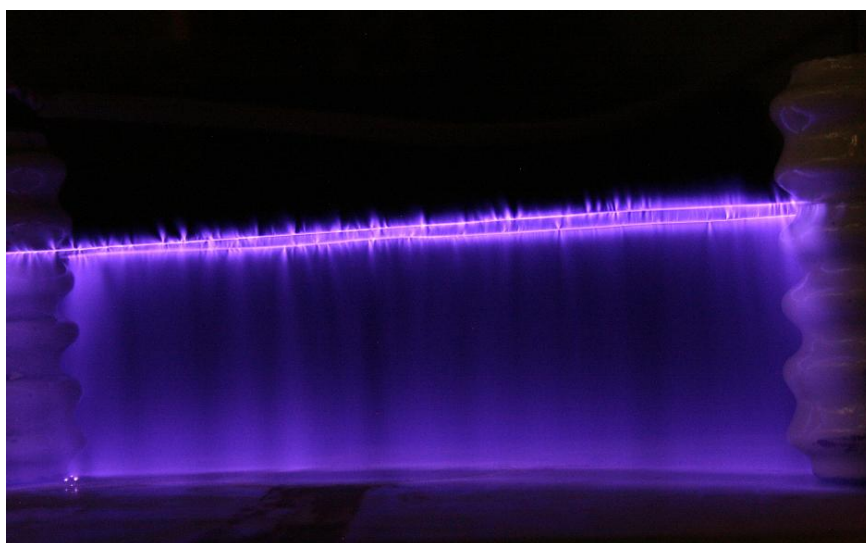


Рис. 2. Лавиностримерный разряд над поверхностью воды

Применение лавиностримерных разрядов для очистки воды. Принципиальная схема установки обработки растворов воды лавиностримерными разрядами приведена на рис. 1. Экспериментальная установка содержит реактор 1, входы для растворов воды и воздуха 2, выходные патрубки для очищенной воды 3 и воздуха с озоном 8. Растворы для очистки воды подаются в реактор с электропроводящим основанием 5. Источник высокого напряжения (ИВН) через резонансный ограничитель 6 обеспечивает подачу напряжения 40 кВ к электродам с малым радиусом кривизны 7. Благодаря ограничителю на электродах формируются импульсы напряжения 0,5-1,0 мкс с наносекундным фронтом. В разрядном промежутке над поверхностью раствора возникает лавиностримерный разряд. На рис. 2 приведено фото лавиностримерного разряда при атмосферном давлении между проводами малого диаметра, с одной стороны, и поверхностью раствора, с другой. Разряд занимал весь объем над водным раствором при ширине реактора 5 см.

Для реализованного лавиностримерного разряда подтверждено наличие излучений в разрядном промежутке в диапазоне длин волн СВЧ излучения в области 0,5-6,0 ГГц, в области мягкого УФ с длиной волны $\lambda = 0,32$ мкм и жесткого УФ $\lambda = 0,24-0,28$ мкм, β -излучения интенсивностью

до 10 кЭв. На экспериментальной установке с лавиностримерным разрядом были реализованы излучения на уровне предельно допустимых для человека уровней излучения (ПДУ для СВЧ, УФ, рентгеновского излучения). Было обнаружено наличие в разрядном промежутке синглетного кислорода, а в воде перекиси водорода [4].

Результаты исследований очистки воды лавиностримерным разрядом. Исследовалось влияние разряда на содержащиеся в воде ионы тяжелых металлов. Рис. 3 демонстрирует содержание ионов свинца Pb^{+} в воде, выявленное с помощью мультисенсорного анализатора МАП-01 [5]. На диаграмме рис. 3, полученной с помощью используемого прибора, показано изменение ионов свинца до воздействия лавиностримерного разряда и после него. Наличие ионно-обменного потенциала, обусловленное наличием концентрации ионов Pb^{+} соответствует следующим пробам воды: 1 – дистиллированной воде, 2 – речной воде при отсутствии воздействия разряда; 3 – при воздействии на нее разряда в течение 2 мин., 4 – в течение 5 минут; 5 – соответствует состоянию водопроводной воды без воздействия разряда, а 6 – водопроводной воде при воздействии разряда в течение 2 мин.; 7 – демонстрирует содержание свинца в техническом отстойнике без воздействия разряда.

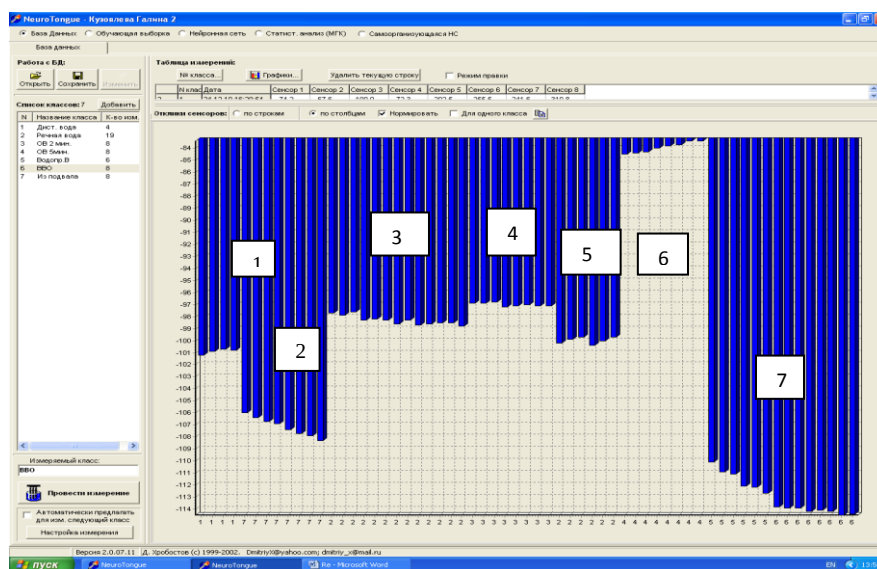


Рис. 3. Изменение содержания ионов свинца в воде разной природы и после воздействия лавиностримерного разряда

В экспериментах установлено, что разряд уменьшает общее количество свободных ионов свинца. Кроме того, изменяется уровень окислительных или восстановительных реакций, фиксируемый по изменению редокс-потенциала (Reduction/Oxidation) с помощью того же МАП-1, свидетельствует о снижении E_h в окислительно-восстановительных реакциях после воздействия

разряда и это придает воде восстановительные свойства.

Для изучения комплексного воздействия лавиностримерного разряда на водные растворы выбрали содержащие трудноизвлекаемые из воды гели, среди которых были взяты концентрированные растворы перманганата калия ($KMnO_4$) и метилоранжа ($C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$). Контроль

взаимодействия растворов с лавиностримерным разрядом осуществлялся косвенным методом с помощью оптического спектрометра AvaSpec-3648. Этот прибор позволял измерять спектр проходящего через раствор света и определять его интенсивность, определять изменение Ph раствора в случае использования метилоранжа и интенсивность проходящего света, свидетельствующего об отсутствии коллоидов в растворе.

Исходили из того, что прохождение света без ослабления свидетельствует об отсутствии растворенного вещества в воде. Изменение интенсивности проходящего света через раствор марганцевокислого калия представлен в табл. 1. После воздействия разряда на раствор KMnO_4 образовалась взвесь, которая легко отфильтровывалась, и после фильтрования оставался прозрачный раствор.

Таблица 1. Интенсивность прохождения светового потока через раствор после воздействия разряда

t, сек	30	60	120	180	240	300	360
I, отн.ед.	950	250	200	170	110	90	75

Проведенные в работе исследования были направлены на разработку универсальных технологических газоразрядных процессов для очистки воды от активных ионов тяжелых металлов и от органических трудно выводимых коллоидных включений. В качестве модели органических соединений был выбран метилоранж, который по строению молекул соответствует набору аминокислот характерных для белковых веществ. Очистка воды от $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$ дает основание говорить о решении вопросов очистки воды, загрязненной белковыми соединениями. В экспериментах, также как и в предыдущих случаях, концентрированный раствор метилоранжа подвергался воздействию разряда, и изучалось изменение свойств раствора при разных дозах облучения. Раствор подвергался воздействию разряда в течение 0-5-10-15-20-25 минут. После каждого

воздействия разряда на раствор он подвергался анализу по спектру рассеянного излучения и по ослаблению проходящего через раствор света. Спектр позволял фиксировать изменение кислотно-щелочного состава раствора, так как наличие метилоранжа в воде меняет цвет раствора в зависимости от Ph, а просветление раствора за счет появления и осаждения нерастворимого осадка свидетельствует об очистке воды от коллоидных включений.

Проведение экспериментов позволило установить, что при увеличении времени воздействия прозрачность раствора также увеличивалась и интенсивность проходящего излучения возрастала. Данные по измерению проходящего излучения приведены в табл. 2. Просветление возникало благодаря появлению нерастворимых частиц в растворе.

Таблица 2. Просветление раствора метилоранжа

Время мин.	0	5	10	15	20
Просветление о.е.	52	400	520	1300	1700

При проведении исследований свойств раствора были определены размеры образующихся частиц гидрозолей. По размерам частиц можно судить о способности осаждения частиц в водной среде и, следовательно, об очистке раствора метилоранжа от красящих компонентов. Нами был выбран метод измерения размеров частиц по рассеянию света в пределах малого угла по направлению падающему излучению [6]. Луч лазера направлялся в ячейку с коллоидным раствором. В результате взаимодействия света с поверхностью частиц электромагнитное излучение света рассеивается с разной интенсивностью при разных углах к падающему лучу. Рассеиваемый свет и фиксировался фотоприемником, который преобразовывал интенсивность рассеянного излучения в измеряемое напряжение на

выходе приемника. Интенсивность рассеянного излучения - индикатриса рассеяния - подвергалась математической обработке, в результате которой определялся средний размер частиц a_{32} и среднеквадратическое отклонение от среднего размера.

Метод измерения размеров частиц под малыми углами рассеяния света обладал такими преимуществами, как малое время обработки результатов измерения, не требовалось большого количества измерений по отдельным частицам, малое время эксперимента. При этом сокращались общие затраты на проведение измерений, и реализовывалась возможность анализа частиц с широким диапазоном распределений рассеивающих частиц по размерам, при этом рассеяние

не зависело природы и материала частиц [6]. Оказалось возможным регистрировать индикатрису рассеянного света на матовом экране с использованием цифрового фотоаппарата. Индикатриса регистрировалась с кадровой разверткой, соответствующей выбранному углу регистрации. Цифровая обработка интенсивности световой засветки позволяла с большой точностью воспроизводить индикатрису рассеяния при малых углах регистрации. При обработке индикатрис принималось, что распределение частиц по размерам $f(a)$ соответствует логарифмически нормальному закону распределения, как наиболее универсальному распределению, позволяющему удовлетворительно описывать практически любую аэрозольную систему. Основные соотношения, связанные с функцией распределения частиц по размерам, в этом случае определяются выражением:

$$f(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\ln a} a} \exp \left\{ -\frac{[\ln a - (\ln a)_{cp.}]^2}{2\sigma_{\ln a}^2} \right\},$$

где $\sigma_{\ln a}$ - среднеквадратичное отклонение радиусов и логарифмов радиусов частиц; $a_{cp.}$ - средний радиус, $a_{cp.}^2 = \exp \{ \sigma_{\ln a}^2 + 2(\ln a)_{cp.} \}$; $(\sigma/a_{cp.})^2 = \exp \{ \sigma_{\ln a}^2 \} - 1$; α - коэффициент, характеризующий степень полидисперсности частиц, нашей гидрозолевой системы, $\alpha = 1 + (\sigma/a_{cp.})^2$. Расчетно-экспериментальным путем показано, что α принимал значения в интервале $1,35 \div 1,5$. Такое значение коэффициента полидисперсности указывает на то, что диапазон образующихся размеров частиц достаточно большой. Результаты проведенных измерений приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты измерений размеров части водного аэрозоля при распылении при различных временах воздействия на раствор

Время воздействия мин	0	5	10	15
$a_{3,2}$, МКМ	0	0,4	0,6	1,0

Эксперименты показали, что размеры частиц увеличиваются при увеличении продолжительности воздействия разряда на раствор метилоранжа. Установлено, что размеры взвешенных частиц являются ядрами роста размеров частиц при их пребывании в растворе. Через 6 часов гидрозоли полностью осаждались, и раствор становился прозрачным. Проведенные

модельные эксперименты показали, что лавинностримерные разряды над поверхностью очищаемого водного раствора красителя и аминокислот (метилоранжа) позволяют обеспечить прозрачность раствора после воздействия разряда без изменения его кислотности и вывод из раствора образующихся нерастворимых взвесей.

Выводы: исследовано влияние лавинностримерных разрядов на водные растворы с присутствием тяжелых металлов, динамически устойчивых гелей, комплексных растворов в воде аминокислотных соединений и красителей. Показано, что применение лавинностримерных разрядов позволяет более эффективно и с малыми затратами энергии осуществить очистку воды от тяжелых металлов и органических соединений. Показана применимость разрядных технологий в качестве универсального средства очистки и обеззараживания воды, показана эффективность разложения метилоранжа при очистке воды. Проведенные исследования показывают возможность универсальной очистки воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации (Контракт N14B25.31.0023)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Васильев, А.И. Исследование «Advanced Oxidation Process» на примере раствора метилоранжа в воде / А.И. Васильев, Л.М. Василяк, А.Л. Дриго и др. / Матлы V Всерос. конф. «Физическая электроника». – Махачкала, ИПЦ ДГУ, 2008. С. 61-64.
2. Аристова, Н.А. Вспышечный коронный электрический разряд как источник химически активных частиц / Н.А. Аристова, И.М. Пискарев // Прикладная химия плазмы. 2011. Тематический том XI. С. 1-45.
3. Верещагин, В.Л. Стабилизирующий источник высокого напряжения с глубоким разрядом для озонаторов / В.Л. Верещагин, О.Е. Кондратьева, Л.М. Макальский. - Патент RU N133950 от 25.06.2013.
4. Макальский, Л.М. Очистка воды лавинностримерными разрядами / Л.М. Макальский, О.М. Цеханович // НТК Международная конференция «Чистая вода». – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2014. С. 18-20.
5. Житков, А.Н. Способ экологической оценки загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами / А.Н. Житков, Г.Ф. Филаретов. – Патент RU 2266537 от 27.01.2006.
6. Арсамаков, З.И. Оптико-электронный метод измерения параметров аэрозольных выбросов аварийных и автономных дизель-генераторных станций / З.И. Арсамаков, А.А. Вакулко, Л.М. Макальский, В.Т. Медведев // Вестник МЭИ. 2002. №5. С. 95-100

WATER PURIFICATION FROM THE POLLUTING SUBSTANCES BY USE OF AVALANCHE STREAMER DISCHARGE

© 2015 O.E. Kondratyeva¹, I.V. Korolev¹, A.V. Kukhno¹, L.M. Makalskiy¹,
O.M. Tsekhanovich²

¹ National Research University
Moscow Power Institute

² National Research Technological University
Institute of Steel and Alloys, Moscow

In work the impact on water solutions of heavy metals salts and colloids, which are difficult to brought out of water, by the avalanche streamer discharge is considered. It is shown that discharge changes quantitative structure of separate free ions and radicals in solutions, transferring them to insoluble connections. Reduction in solutions of heavy metals ions and destruction of colloids is shown. Clarification of solution and formation an insoluble deposit at impact on manganese acid potassium and metilorange метилоранж is shown. It is shown that application of avalanche streamer discharge over a surface of solution leads to water purification from heavy metals ions and organic inclusions.

Key words: *avalanche streamer discharge, heavy metals ions, organic inclusions, colloids, water purification*

Olga Kindratyeva, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Engineering Ecology and Labor Protection Department. E-mail: olgavin@yandex.ru

Ilya Korolev, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Engineering Ecology and Labor Protection Department. E-mail: koroleviv@mail.ru

Andrey Kukhno, Post-graduate Student. E-mail: kuchnoav@mail.ru

Leonid Makalskiy, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Engineering Ecology and Labor Protection Department. E-mail: mak1306@mail.ru

Olga Tsekhanovich, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor. E-mail: Olgagzhel@mail.ru