

1. Введение В настоящее время ведутся разработки электроимпульсных методов обработки жидкостей основанных на осуществлении высокочастотных разрядов в жидкости как наиболее перспективных с точки зрения непосредственного введения в обрабатываемую воду окислительных реагентов [1-10 и др.].

Разновидностью импульсного разряда в жидкости является ЭР с диафрагменной мембранной. В канале, которого возникают эффекты кавитации, образуются активные радикалы, перекись водорода, озон, УФ излучение, а также происходит диффузия ионов металла с поверхности электродов. Комплексное воздействие перечисленных компонентов в настоящее время объединено термином «процессы глубокого окисления». Существуют различные схемы обработки воды с использованием электрических разрядов в диафрагменных отверстиях. В одних обрабатывается весь поток жидкости, в других производится разделение и обработка меньшего потока с последующим их смешиванием. Внедрение электроимпульсных технологий обеззараживания жидкости сдерживается недостаточной изученностью процесса образования активных компонентов в электрических разрядах. В связи с этим отсутствует возможность оперативного контроля процессом обеззараживания воды от микроорганизмов с использованием электрических разрядов. Поэтому исследование образования активных компонентов в ЭР и интенсификации процессов обработки жидкостей является актуальной задачей. Целью исследования является изучение образования активных компонентов и повышение эффективности обеззараживания сточных за счет получения дезинфицирующего агента с максимальным содержанием продуктов разряда (ионов меди, серебра и перекиси водорода).

2. Экспериментальная установка

Исследования влияния ЭР с диафрагменной мембранной в различных вариантах РК проводились в диапазоне напряжения $U = 1500-2600$ В в проводимости воды $\sigma = 0,05, 1,3$ мСм/см при частоте импульса $f = 58,8$ кГц. Разрядная камера для ЭР диафрагменной мембранной представляет собой РК и подключенный к нему источник питания, РК состоит из камеры 1, в которой установлена диэлектрическая диафрагменная мембрана 2 с отверстиями 3, разделяющая объем камеры на две равные части. Металлические электроды 4 и 5, расположенные по разным сторонам мембраны, патрубки для подачи 6 и вывода воды 7. Обрабатываемая вода поступает в камеру через входной патрубок 6. На металлические электроды 4 и 5 подается напряжение от источника питания 8. Электрический ток вызывает нагревание, вскипание воды в диафрагменных отверстиях РК рис. 1. Парообразование за счет перенапряжения приводит к пробое воздушных пузырей. В результате чего образуется ЭР. Обработанная вода вытекает из выходного патрубка 7. Исследования влияния ЭР постоянного тока в диэлектрической трубке с движущимися пузырьками воздуха для обработки электролита проводились в диапазоне $U = 0,25-1$ кВ, $I = 0,02-2,5$ А и $P = 5 \cdot 10^3-10^5$ Па, $d_t = 5-20$ мм и $l_t = 100-400$ мм для насыщенного и 10% раствора

NaCl в технической воде. Рис. 1 - Разрядная камера для получения перекиси водорода. Разрядная камера (РК) состоит из двух специальных стеклянных сосудов (рис. 2). Стеклянные сосуды 1 и 2 соединены между собой диэлектрической трубкой 3 с движущимися пузырьками воздуха в электролите. С помощью краников 4 регулируется характер движение электролита. Медными проводами 5 и 6 подводятся положительные и отрицательные потенциалы от источника питания. Вакуумная система (ВК) установки состоит из вакуумной камеры, вакуумного насоса (ВН) типа 2НВР-5ДМ. Рабочее давление в ВК измеряется вакуумметром модель 1227 класса точности 0,25. Через стеклянные сосуды 1 и 2 и трубки протекают растворы NaCl в технической воде. Рис. 2 - Экспериментальная установка для обработки воды. Регистрация параметров ЭР проводилась не менее 7 раз. Фотографирование разряда осуществлялось фотоаппаратом «Sony DSC-H9», а также проводилась видеосъемка на видеокамеру «Sony HDR-SR72E». Анализ получаемых видеороликов проводился в покадровом режиме. Хроматографические исследования были проведены с использованием жидкостного хроматографа «ЦветЯуза».

3. Обсуждение результатов экспериментальных исследований. Существуют два основных способа подачи воды в РК. Первый способ, при котором вся исходная вода протекает через отверстия диафрагменной мембраны рис. 1, и второй способ, при котором обрабатываемая вода не протекает через отверстия мембраны. Второй способ отличается от первого тем, что в верхней части камеры устанавливается автоматический выпускной воздушный клапан для выхода летучих продуктов разряда, а входной патрубок смещается ниже диафрагменной мембраны. Несмотря на несущественные конструкционные различия РК, меняется способ обработки воды и его эффективность. Основные различия рассмотренных способов в том, что во втором случае обрабатываемая вода не протекает через отверстия диафрагменной мембраны и не смываются предразрядные продукты (воздушные пузырьки), а в верхней части камеры вода остается неподвижной и нагревается до 85-95°C, что способствует улучшению парообразования и увеличению интенсивности разряда. Перетекания нагретой воды из верхней части камеры в нижнюю не происходит за счет разной плотности теплой и горячей воды, а температура воды в нижней части камеры обычно не превышает 60°C. Новое технологическое решение позволяет повысить эффективность обеззараживания и очистки воды на 40-50% и повысить надежность работы устройства. Это объясняется тем, что поскольку отсутствует перетекание воды через отверстие диафрагменной мембраны и уменьшается засорения отверстий, снижается напряжение ЭР от 900 В до 400 В, уменьшаются рабочие токи устройства более чем в 2 раза. Все это приводит к уменьшению потребления электрической энергии. Сравнение проточного и непроточного РК производилось по основному обеззараживающему компоненту – перекиси водорода H₂O₂. В качестве определения концентрации исследуемого

компонента использовался перманганатометрический метод определения согласно ГОСТ 177-88. В экспериментах использовалась одинаковая величина напряжения 1500 В частотой 50 Гц. Величина напряжения определялась эмпирическим путем. Максимальное напряжение выбрано для обоих РК, поскольку эффективность генерации перекиси водорода зависит от величины напряжения. В экспериментах в РК устанавливалась одна и та же диафрагменная мембрана с 76 отверстиями диаметром 1,2 мм. В качестве электродов были применены медные электроды. В первом и втором эксперименте расходы растворов дистиллированной воды и NaCl с проводимостью 0,45 мСм/см составили 4 литра, израсходовано на обработку жидкостей по 250 Вт·ч электрической энергии. Расход воды был установлен на уровне 6,6 г/с, Скорость движения через диафрагму для проточной РК составила ~0,08 м/с. Эта скорость входит в наиболее эффективный скоростей для проточного РК согласно [11]. Сгенерированной перекиси водорода H₂O₂ в проточной РК было определено 0,8 мг/Вт·ч, что согласуется с [11], а в непроточной РК измерено 1,2 мг/Вт·ч. Выход перекиси водорода существенно зависит от величины напряжения. В [11] показан выход H₂O₂ проточного РК в статическом режиме в зависимости от величины переменного напряжения промышленной частоты без учета расхода электроэнергии. Статический режим характеризуется отсутствием протока воды через отверстия диафрагменной мембраны и закрытыми патрубками, в таком режиме оба вида РК имеют одни и те же характеристики. Схожий эксперимент был исследован на импульсном источнике питания (ИИП) с частотой 58,8 кГц и различными амплитудами напряжения, и медными электродами в непроточном РК в статическом режиме. На каждую исследованную контрольную точку было затрачено 50 Вт·ч электрической энергии. В качестве модельного раствора использовался раствор NaCl в дистиллированной воде с проводимостью 0,45 мСм/см. Зависимость выхода перекиси водорода от амплитуды импульсного напряжения изображена на рис. 3. Рис. 3 - Зависимость выхода H₂O₂ от величины амплитуды. Диапазон исследуемых мгновенных напряжений был определен экспериментальным путем в интервале от 1,7 кВ до 2,5 кВ. При напряжениях ниже 1,7 кВ ЭР диафрагменной мембраной отсутствовал. При напряжениях выше 2,5 кВ происходило короткое замыкание, сопровождающее взрывом продуктов разряда в РК. Из зависимости, приведенной на рис. 3, как видно из рис. 3 на участке напряжения 1,7 кВ до 2,3 кВ кривая носит линейный нарастающий характер. После 2,3 кВ угол спада кривой равен углу нарастания. Увеличение напряжения ЭР имеет положительный эффект до определенной переломной точки. После которой повышение напряжения носит отрицательный характер. Высокое напряжение разряда увеличивает его мощность и соответственно энергозатраты в разряд, что негативно влияет на удельный выход обеззараживающих и очищающих продуктов [12]. Если требуется более эффективной обработки воды,

то ее можно увеличить путем многократного пропускания через РК. Количество перекиси водорода, участвующий в процессе обеззараживания и очистки воды так же зависит и от материала электродов. Эксперимент зависимости выхода H_2O_2 от напряжения ИП с медными электродами был повторен, на серебряных электродах. Установлен более высокий удельный выход перекиси водорода [13]. Это связано с тем, что ионы серебра окисляются меньше, чем ионы меди. Выход H_2O_2 при применении серебряных электродов повышается от 30% при напряжениях 2,3 кВ и до 40% при напряжениях 1,7 кВ. Исследование зависимости выхода H_2O_2 от проводимости воды производилось в статическом режиме при мгновенном максимальном напряжении ИП 1,7 кВ частотой 58,8 кГц с серебряными электродами для уменьшения величины относительной погрешности и на растворе NaCl в дистиллированной воде. На каждую исследуемую точку было затрачено 50 Вт·ч электрической энергии. На участке от 0,07 мСм/см до 0,17 мСм/см происходило резкое увеличение концентрации H_2O_2 из-за нарастания интенсивности горения ЭР с диафрагменной мембранной. При значениях проводимости ниже 0,07 мСм/см разряд почти отсутствовал. В интервале проводимости от 0,17 мСм/см до 1,2 мСм/см наблюдался линейный спад производительности, связанный с увеличением тепловых потерь в процессе обработки воды. С ростом проводимости более 1,2 мСм/см возникали короткие замыкания в РК, это приводило к взрывам продуктов разряда в РК. Проводимость питьевых, сточных вод всегда выше значения 1,7 мСм/см. Установлено, что с увеличением проводимости обрабатываемой воды эффективность технологии ЭР диафрагменной мембранной с отверстиями падает. В связи с этим большое значение имеют исследования ЭР постоянного или переменного тока в РК с движущимися пузырьками воздуха в электролите. Следующей особенностью является переход МР в ОР с ростом I от 800 до 1000 мА в диэлектрической трубке с электролитом (фотографии рис. 4а-ж). Из сравнение фотографий рис. 4а, б, в и г следует, что с ростом величины I от 800 до 1000 мА происходит переход МР кольцевой формы внутри диэлектрической трубки (фотография рис. 4а) в однородный ОР (фотография рис. 4г). Как видно из фотографии рис. 4б, в процессе перехода МР в ОР при $I = 890$ мА наблюдается три области интенсивного свечения в электролите. Если увеличить ток еще больше от 890 до 925 мА, то появляется ОР, который становится более однородным (фотография рис. 4в). С увеличением I от 925 до 1000 мА объем, занимаемый разрядом растет в два раза и более, а ОР становится сплошным и однородным (фотография рис. 5г). Интенсивность излучения ОР резко возрастает. Цвет чередуется (белый, желтый и красный), излучения меняется как вдоль, так и поперек диэлектрической трубки с пористым электролитом. Причиной образования ОР с интенсивным излучением белого цвета (фотография рис. 4г) в диэлектрической трубке являются пузырьки с диаметром менее 2 мм. Если объемный разряд занимает часть диэлектрической трубки (фотография рис. 4д), то излучение

через стенки трубки отсутствует. Установлено направленное и интенсивное излучение света (фотография рис. 4е) в зависимости от формы ОР. Как видно из фотографии рис. 4ж и з с течением времени $\Delta t = 0,04$ с локальные однородные области переходят в ОР. а б в г г д е ж Рис. 4 - Фотографии развития объемного разряда при атмосферном давлении Анализ ВАХ многоканального и ОР в диэлектрической трубке с движущимися пузырьками воздуха в электролите при атмосферном давлении показал, что в интервале тока от 0,1 до 0,36 А величина U меняется слабо. Такое изменение характерно для МР. С дальнейшим ростом величины I от 375 до 650 мА напряжение разряда повышается как в случае аномального тлеющего разряда. Это объясняется тем, что при $I = 0,36$ А многоканальный разряд переходит в объемный аномальный тлеющий разряд. В данном случае образуется электролит высоким объемным газосодержанием пузырьков воздуха с диаметром $d_P \geq 2$ мм, что приводит к увеличению U с ростом I . С понижением давления от 10^5 до $5 \cdot 10^3$ Па характер ВАХ меняется. Они становятся только возрастающими. Экспериментальные исследования показали, что с понижением давления от $6 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^3$ Па многоканальный разряд не горит. Предложена методика обработки электролита МР и ОР в диэлектрической трубке с движущимися пузырьками воздуха. Разработано и создано устройство для обработки электролита из насыщенного раствора NaCl в технической воде. Под воздействием МР происходит коагуляция электролита.

4. Заключение

1. Установлены зависимости выхода перекиси водорода и ионов меди в растворах NaCl в очищенной воде от диаметра отверстий диафрагмы, скорости движения жидкости через отверстия диафрагмы и химического состава растворов.
2. На основе полученных зависимостей определена оптимальная зона рабочего режима РК, обеспечивающего максимальный выход ионов меди и перекиси водорода.
3. Установлена зависимость обеззараживающей способности растворов обработанных ЭР от концентраций ионов меди, перекиси водорода и времени экспозиции.
4. Установлено существенное влияние электрических разрядов различной формы (многоканальный и объемный) для образования активных компонентов и коагуляции электролита. Установлен спектр МР кольцевой формы внутри диэлектрической трубки. Обнаружено, что линии NaCl $5760\text{\AA}$ является наиболее интенсивной. Выявлено уменьшение отрицательных ионов хлора (Cl^-) на 20,8% в течение времени 500 с в электролите из насыщенного раствора NaCl.