

Інститут електродинаміки
Національна академія наук України

Інститут електродинаміки
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Берека Владислав Олегович

УДК 517.523.9

ДИСЕРТАЦІЯ

**Електрофізичні процеси при обробці води в краплинно-плівковому стані
імпульсним бар'єрним розрядом**

141 – Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Берека В.О.

Науковий керівник Кондратенко Ігор Петрович, доктор технічних наук,
член-кореспондент НАН України.

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Берека В.О. Електрофізичні властивості імпульсного бар'єрного розряду при обробці води в краплинно-плівковому стані. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка». – Інститут електродинаміки, Національна академія наук України, Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена вивченню електрофізичних процесів при імпульсному бар'єрному електричному розряді в газі атмосферного тиску з включеннями, електрофізичні властивості яких суттєво відмінні від властивостей оточуючого середовища з тривалістю імпульсів до 100 нс, визначенні енергетичної ефективності обробки води в полі такого розряду та умов, які забезпечують очищення води від складних хімічних забруднювачів.

Основні завдання роботи полягають в створенні однорідного імпульсного бар'єрного розряду за умови наявності неоднорідностей у вигляді крапель і плівок води в міжелектродному проміжку, що підвищує ефективність генерації високоактивних частинок; визначенні параметрів руху рідини, що оброблюється, при якому розподілення електричного поля в міжелектродному проміжку буде сприяти генерації активних радикалів; узгодженні сумісної роботи уніполярного джерела живлення і розрядної камери шляхом моделювання їх сумісної роботи та встановлення магнітного ключа у вихідному каскаді генератора імпульсів, який стабілізує розряд та надає можливість утилізувати енергію, яка була накопичена на бар'єрі під час прямого імпульсу струму; визначені впливу зміни величин електричних показників імпульсного бар'єрного розряду (частоти повторення імпульсів, струму, напруги) на енергоефективність обробки; створенні прототипу розрядної камери для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом по модульному принципу, що дає змогу масштабувати установки для очищення води до рівня промислових (з продуктивністю до 10 м³/добу).

Робота складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел та додатків.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертації, розкрито сутність і стан науково-технічної проблеми, що досліджується, наведено обґрунтування доцільності проведення досліджень, відображено зв'язок роботи з науковими програмами та планами НДР Інституту електродинаміки НАН України, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, зазначено особистий внесок здобувача, наведено апробації роботи та публікації її результатів у наукових виданнях.

У *першому* розділі показано яким чином класифікуються розвинені окисні технології, зокрема, електророзрядні АОТ's (advanced oxidation technologies / розвинені окисні технології), окреслені фактори, що впливають на їх енергоефективність та виконано порівняння за критерієм енергоефективності. Зазвичай для експериментальних досліджень по обробці води шляхом застосування тієї чи іншої електророзрядної АОТ використовують модельні розчини, що спрощує процес порівняння різних технологій за енергоефективністю оскільки в таких розчинах, як правило, в якості забруднювача одноосібно виступає барвник органічного походження, концентрацію якого досить легко визначити за допомогою фотометричних методів. На практиці, для визначення енергоефективності еАОТ's прийнято користуватись енергетичним виходом Y . Провівши аналіз літературних джерел було виконано порівняння відомих електророзрядних технологій обробки води за енергетичним виходом та зроблено висновок, що серед усіх видів АОТ's найбільш енергоефективними та конкурентоздатними є електророзрядні технології на основі імпульсних коронних та бар'єрних розрядів. Однак, через те що коронний розряд є менш ефективний при обробці води, то для досліджень вибрано імпульсний бар'єрний розряд.

У *другому* розділі зосереджено увагу на висвітленні електрофізичних властивостей імпульсного бар'єрного розряду, а також факторах, які впливають на ефективність створення активних радикалів безпосередньо на поверхні крапель води, що очищується. Наголошено на тому, що імпульсний бар'єрний розряд

характеризується суттєво вищою локальною густиною струму (одиниці A/cm^2) поблизу поверхні крапель та більшою енергією електронів по відношенню до традиційного бар'єрного розряду змінного струму в однорідному середовищі. Це досягається за рахунок сильних електричних полів в газі поблизу неоднорідностей, котрі в кілька разів перевищують поля, які створюються в однорідному бар'єрному розряді.

Для виявлення закономірностей в процесах розподілу напруженості електричного поля в міжелектродному проміжку при наявності в ньому води в краплинно-плівковому стані розроблено комп'ютерну модель в програмі FEMM за припущення відсутності впливу об'ємного електричного заряду на розподіл поля поблизу неоднорідностей. Розрахунки на основі цієї моделі показали, що наявність води в краплинно-плівковому стані в газовому проміжку змінює розподіл напруженості електричного поля в ньому таким чином, що з однорідного воно стає суттєво неоднорідним. При цьому найбільша напруженість, яка в $\approx 2,5$ рази вища ніж для однорідного поля, відповідає тим місцям на поверхні розділу «повітря-крапля», що розташовані найближче до стінок газового проміжку, який утворюється електродом та діелектричним бар'єром.

Для збільшення енергоефективності імпульсного бар'єрного розряду важливим фактором є його просторова однорідність, оскільки наявність яскраво-виражених струмопровідних каналів, в яких присутнє різке зростання температури, призводить до руйнування корисних окислювальних елементів. При однорідному розряді плазма рівномірно розподілена по всьому міжелектродному проміжку, що дозволяє отримувати високоактивні радикали у всьому його об'ємі. В роботі встановлено фактори, які визначають вимоги до розрядної камери, режиму руху рідини і повітря для досягнення однорідності бар'єрного розряду. Визначено, що обробку води доцільно вести при частоті 100-300 Гц. Однак граничну частоту переходу розряду в неоднорідну форму можна значно підвищити шляхом поперечної продувки газового проміжку повітрям.

У *третьому* розділі представлено результати експериментальних досліджень обробки модельного розчину метиленової сині у воді, для отримання

яких застосовувались різні підходи до розробки експериментального комплексу та змінювалися в широких межах електричні показники розряду. Було досліджено ефективність трьох типів електродних систем, які використовувалися для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом та визначено вплив параметрів руху води. Встановлено, що найбільш доцільним є проведення обробки води в крапельному стані з розміром крапель субміліметрової величини, коли значно збільшується площа поверхні води, яка обробляється в електричному полі збільшеної напруженості. Найбільші значення енергетичного виходу Y_{50} при розкладанні забруднювача на 50 % склали близько 270 г/ кВт·год (установка з пласко-паралельною системою електродів), що значно перевищує показники, отримані у відомих роботах. Також показано перспективу масштабування експериментального комплексу в напрямі збільшення об'єму води, що обробляється шляхом застосування модульного принципу з використанням пласко-паралельних електродних систем.

У *четвертому* розділі представлено принцип роботи генератора коротких (~100 нс) високовольтних імпульсів напруги, що використовується для створення імпульсного бар'єрного розряду в експериментальному комплексі, а також процес його удосконалення з метою підвищення енергоефективності всього комплексу.

Розроблено математичну модель для розрахунків характеристик сумісної роботи вихідної ланки генератора імпульсів з робочою камерою, в якій параметри нелінійних компонентів схеми задавалися апроксимаційними рівняннями, визначеними на основі експериментальних даних. Адекватність моделі підтверджена експериментально. На основі моделювання визначені оптимальні параметри елементів генератора імпульсів та розрядної камери, за яких коефіцієнт передачі енергії від генератора імпульсів в розрядний проміжок є найбільшим (понад 60%).

З метою стійкої та ефективної роботи генератора імпульсів розроблено магнітний ключ, час включення якого узгоджено з моментом закінчення прямого імпульсу струму. У такий спосіб показано шлях виготовлення магнітних ключів для розрядних камер з імпульсним бар'єрним розрядом наносекундного діапазону

тривалості. Додавання в схему джерела живлення магнітного ключа, а також точний підбір його параметрів на основі викладеного алгоритму дає змогу створити умови для безперешкодного слідування розрядних імпульсів за рахунок розряджання діелектричного бар'єра, на якому накопичується електричний заряд.

Новизна роботи полягає в наступному:

Вперше експериментально доведено можливість існування однорідного імпульсного бар'єрного розряду в гетерогенному середовищі з краплями води поблизу яких збільшується напруженість поля, що дає змогу підвищити ефективність генерації радикалів, які використовують у процесі розкладання стійких хімічних сполук.

Отримано *нові* експериментальні результати, які обґрунтовують доцільність використовувати імпульси напруги з тривалістю фронту у декілька десятків наносекунд, застосовувати водяну плівку на поверхні катоду та використовувати діелектричний бар'єр з відносною діелектричною проникністю, яка не перевищує значення $\varepsilon = 10$ для отримання стійкого однорідного бар'єрного розряду в камері з краплями води.

Вперше експериментально встановлено, що обробку води імпульсним бар'єрним розрядом з метою розкладання розчинених хімічних сполук доцільно проводити в крапельному стані при субміліметровому розмірі крапель (0,8 – 1,2 мм), визначених тривалості імпульсу порядку 100 нс, частоті повторення імпульсів до 300 Гц, довжині розрядного проміжку до 3,5 мм за яких досягається найвища енергоефективність - до 60 г/кВт*год при 90 % розкладанні метиленової сині в модельному розчині.

Науково обґрунтовано та експериментально доведено можливість побудови розрядних камер для здійснення імпульсного бар'єрного розряду на поверхню води, що знаходиться у крапельному стані та у вигляді плівок на поверхні електродів, за модульним принципом шляхом узгодження вихідної ємності генератора імпульсів та сумарної ємності паралельно з'єднаних електродних систем, ємності яких співвідносяться як 2,6 до 1, що дає змогу проводити масштабування установки для очищення води.

Ключові слова: водний розчин, імпульсний бар'єрний розряд, розвинені окисні технології, енергетичний вихід, електродна система, електропровідність, генератор коротких високовольтних імпульсів, питомі енерговитрати.

Список публікацій здобувача

1. Божко І.В., Берека В.О. Однорідність імпульсного бар'єрного розряду в атмосферному повітрі за присутності води в краплинно-плівковому стані. *Технічна електродинаміка*. 2019. № 5. С. 17-21. (Особистий внесок – участь в розробленні електродної системи і проведенні експериментальних досліджень)

2. Берека В.О., Божко І.В., Бржезицький В.О., Гаран Я.О., Троценко Є.А. Моделювання електричного поля в електродній системі для створення імпульсного бар'єрного розряду в атмосферному повітрі за присутності води в краплинно-плівковому стані. *Технічна електродинаміка*. 2020. № 2. С. 17-22. (Особистий внесок – проведення експериментальної частини досліджень задля отримання реальних електричних осцилограм необхідних для виконання моделювання)

3. Берека В.О., Кондратенко І.П. Електророзрядні технології обробки води та критерії доцільності їх використання. *Праці ІЕД НАН України*. 2021. Вип. 58. С. 90–100. (Особистий внесок – огляд літературних джерел на підставі якого було виконано порівняння існуючих технологій, участь в проведенні експериментальних досліджень).

4. Берека В.О., Кондратенко І.П. Узгодження сумісної роботи генератора коротких високовольтних імпульсів напруги і камери для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом. *Праці ІЕД НАН України*. 2021. Вип. 60. С. 22-27. (Особистий внесок – розроблення та виготовлення магнітного ключа, який досліджувався, аналіз експериментальних даних).

5. Берека В.О., Божко І.В., Кондратенко І.П. Дослідження енергоефективності обробки імпульсним бар'єрним розрядом води в крапельно-плівковому стані. *Технічна електродинаміка*. 2021. № 3. С. 50-58. (Особистий внесок – розроблення електродної системи, участь у підготовці програми

експериментів та їх проведенні, вимірювання концентрації забруднювача в модельному розчині, обробка та аналіз результатів).

6. Bereka V., Boshko I., Kondratenko I., Zabulonov Y., Charnyi D., Onanko Y., Marynin A., Krasnolovets V. Efficiency of plasma treatment of water contaminated with persistent organic molecules. *Journal of environmental engineering and science*. 2021. Vol. 16. Pp. 40-47. (Особистий внесок – обробка реальних зразків забрудненої рідини з високими значеннями ХСК, узагальнення отриманих результатів).

7. Берека В.О., Божко І.В., Карлов О.М., Кондратенко І.П. Обробка водного розчину метиленової сині в краплино-плівковому стані імпульсним бар'єрним розрядом. *Технічна електродинаміка*. 2022. №1. С. 67 – 74. <https://doi.org/10.15407/techned2022.01.067>. (Особистий внесок – розроблення та виготовлення електродної системи, участь в підготовці програми експериментів та їх проведенні, вимірювання концентрації забруднювача в модельному розчині, обробка та аналіз результатів).

8. Берека В.О., Божко І.В., Кондратенко І.П. Вплив параметрів руху води на енергоефективність її обробки імпульсним бар'єрним розрядом. *Технічна електродинаміка*. 2022. №3. С. 62 – 68. <https://doi.org/10.15407/techned2022.03.062>. (Особистий внесок – розроблення та виготовлення електродної системи, участь у проведенні експериментальних досліджень, їх аналізу та написання).

9. I. Kondratenko, I. Bozhko, V. Bereka. Investigation of Factors Affecting on the forms of Pulsed Dielectrical Barrier Discharge on the Surface of Water in Atmospheric Air. *IEEE International Conference on Modern Electrical and Energy Systems*, 23-25 September 2019 p., Kremenichuk, Ukraine.

10. Берека В.О., Божко І.В., Кондратенко І.П. Вплив параметрів руху води на енергоефективність її обробки імпульсним бар'єрним розрядом. *XVII Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми сучасної електротехніки 2022»*. 27 – 28 вересня 2022, м. Київ, Україна.

ANNOTATION

Bereka V.O. Electrophysical processes during the treatment of water in the droplet-film state by pulsed barrier discharge. - Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis on receipt of doctor of philosophy (PhD) scientific degree of the specialty 141 «Electric power engineering, electrical engineering and electromechanics». – Institute of electrodynamics of the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to the study of electrophysical processes during a pulsed barrier electric discharge in atmospheric pressure gas with inclusions, the electrophysical properties of which are significantly different from the properties of the surrounding medium with the duration of pulses up to 100 ns, the determination of the energy efficiency of water treatment in the field of such a discharge and the conditions that provide water purification from complex chemical pollutants.

The main tasks of the work are to create a uniform impulse barrier discharge provided there are inhomogeneities in the form of water droplets and films in the interelectrode gap, which increases the efficiency of generating highly active particles; determining the parameters of the movement of the liquid being processed, in which the distribution of the electric field in the interelectrode gap will contribute to the generation of active radicals; coordinating the compatible operation of the unipolar power supply and the discharge chamber by simulating their compatible operation and installing a magnetic key in the output stage of the pulse generator, which stabilizes the discharge and makes it possible to utilize the energy that was accumulated on the barrier during a direct current pulse; determined effects of changes in the electrical parameters of the impulse barrier discharge (pulse repetition frequency, current, voltage) on the energy efficiency of processing; creation of a prototype of a discharge chamber for water treatment by pulsed barrier discharge according to the modular principle, which makes it possible to scale water treatment plants to the industrial level (with a capacity of up to 10 m³/day).

The thesis consists of an introduction, 4 chapters, general conclusions, a list of used literary sources and appendices.

The introduction substantiates the relevance of the topic of the dissertation, discloses the essence and state of the scientific and technical problem under investigation, provides justification for the expediency of conducting research, reflects the connection of the work with the scientific programs and plans of the National Academy of Sciences of the Institute of Electrodynamics of the National Academy of Sciences of Ukraine, formulates the purpose and tasks of research, scientific novelty and the practical significance of the obtained results, the personal contribution of the recipient is indicated, approvals of the work and publication of its results in scientific publications are given.

In the first chapter, it is shown how the electric discharge AOT's (advanced oxidation technologies) are classified, the factors affecting their energy efficiency are outlined, and a comparison is made according to the energy efficiency criterion. Usually, for experimental studies on water treatment by applying one or another electric discharge AOT, model solutions are used, which simplifies the process of comparing different technologies in terms of energy efficiency, since in such solutions, as a rule, the only pollutant is a dye of organic origin, the concentration of which is quite easy to determine using photometric methods. In practice, to determine the energy efficiency of eAOT's, it is customary to use the energy output Y . After conducting an analysis of literary sources, a comparison of known electric discharge technologies for water treatment by energy output was performed and it was concluded that among all types of AOT's, the most energy efficient and competitive are electric discharge technologies based on pulsed corona and bar secondary grades. However, due to the fact that the corona discharge is less effective in water treatment, the impulse barrier discharge was chosen for research.

The second chapter focuses on highlighting the electrophysical properties of a pulsed barrier discharge, as well as factors that affect the efficiency of the creation of active radicals directly on the surface of water droplets being purified. It is emphasized that the pulsed barrier discharge is characterized by a significantly higher local current

density (units of A/cm²) near the droplet surface and a higher electron energy compared to the traditional alternating current barrier discharge in a homogeneous medium. This is achieved due to strong electric fields in the gas near inhomogeneities, which are several times higher than the fields created in a homogeneous barrier discharge.

In order to identify regularities in the distribution of electric field strength in the interelectrode gap when there is water in the droplet-film state, a computer model was developed in the FEMM program under the assumption that there is no effect of the volume electric charge on the field distribution near inhomogeneities. Calculations based on this model showed that the presence of water in the droplet-film state in the gas gap changes the distribution of the electric field strength in it in such a way that it becomes significantly heterogeneous from homogeneous. At the same time, the highest intensity, which is ≈ 2.5 times higher than for a uniform field, corresponds to those places on the "air-drop" interface that are located closest to the walls of the gas gap formed by the electrode and the dielectric barrier.

To increase the energy efficiency of a pulsed barrier discharge, its spatial uniformity is an important factor, since the presence of pronounced current-conducting channels, in which there is a sharp increase in temperature, leads to the destruction of useful oxidizing elements. With a uniform discharge, the plasma is evenly distributed throughout the interelectrode gap, which allows for the production of highly active radicals throughout its volume. The work establishes the factors that determine the requirements for the discharge chamber, the mode of movement of liquid and air in order to achieve uniformity of the barrier discharge. It was determined that it is advisable to treat water at a frequency of 100-300 Hz. However, the limiting frequency of the transition of the discharge into an inhomogeneous form can be significantly increased by transverse blowing of the gas gap with air.

The third chapter presents the results of experimental studies of the processing of a model solution of methylene blue in water, to obtain which different approaches to the development of the experimental complex were used and the electrical parameters of the discharge varied widely. The effectiveness of three types of electrode systems used for water treatment by pulsed barrier discharge was investigated and the influence of

water movement parameters was determined. It has been established that the most expedient is the treatment of water in the droplet state with the size of drops of sub-millimetre size, when the surface area of the water, which is treated in the electric field of increased intensity, increases significantly. The highest values of energy output Y_{50} during pollutant decomposition by 50% were about 270 g/kWh (installation with a flat-parallel system of electrodes), which significantly exceeds the values obtained in known works. It also shows the perspective of scaling the experimental complex in the direction of increasing the volume of water treated by applying the modular principle using plano-parallel electrode systems.

The fourth chapter presents the principle of operation of the generator of short (~ 100 ns) high-voltage voltage pulses, which is used to create a pulsed barrier discharge in the experimental complex, as well as the process of its improvement in order to increase the energy efficiency of the entire complex.

A mathematical model was developed for calculating the characteristics of the combined operation of the output link of the pulse generator with the working chamber, in which the parameters of the nonlinear components of the circuit were set by approximation equations determined on the basis of experimental data. Adequacy of the model was confirmed experimentally. On the basis of modeling, the optimal parameters of the elements of the pulse generator and the discharge chamber were determined, under which the coefficient of energy transfer from the pulse generator to the discharge gap is the highest (more than 60%).

For the purpose of stable and efficient operation of the pulse generator, a magnetic key has been developed, the time of which is coordinated with the moment of the end of the direct current pulse. In this way, the method of manufacturing magnetic keys for discharge chambers with a pulsed barrier discharge in the nanosecond duration range is shown. The addition of a magnetic key to the power supply scheme, as well as the precise selection of its parameters based on the described algorithm, makes it possible to create conditions for the unhindered following of discharge pulses due to the discharge of the dielectric barrier on which the electric charge accumulates.

The novelty of the work is as follows:

For the first time, the possibility of the existence of a homogeneous impulse barrier discharge in a heterogeneous environment with water drops near which the field strength increases, which makes it possible to increase the efficiency of the generation of radicals used in the process of decomposition of stable chemical compounds, has been experimentally proven for the first time.

New experimental results were obtained, which justify the feasibility of using voltage pulses with a front duration of several tens of nanoseconds, applying a water film on the surface of the cathode, and using a dielectric barrier with a relative dielectric constant that does not exceed the value $\varepsilon=10$ to obtain a stable uniform barrier discharge in a chamber with water drops.

It was experimentally established for the first time that it is advisable to treat water with a pulsed barrier discharge for the purpose of decomposition of dissolved chemical compounds in the droplet state with submillimetre droplet size (0.8-1.2 mm), determined pulse duration of the order of 100 ns, pulse repetition frequency of up to 300 Hz, the length of the discharge gap up to 3.5 mm, for which the highest energy efficiency is achieved - up to 60 g/kWh with 90% decomposition of methylene blue in the model solution.

The possibility of constructing discharge chambers for the implementation of a pulsed barrier discharge on the surface of water, which is in the droplet state and in the form of films on the surface of the electrodes, according to the modular principle by matching the output capacity of the pulse generator and the total capacity of the parallel connected electrodes, has been scientifically substantiated and experimentally proven. systems, the capacities of which are in a ratio of 2.6 to 1, which makes it possible to scale the water treatment plant.

Key words: aqueous solution, pulsed barrier discharge, advanced oxidation technologies, energy output, electrode system, electrical conductivity, generator of short high-voltage pulses, specific energy consumption.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	17
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ МЕТИ РОБОТИ	24
1.1 Стан проблеми з питною водою та забруднення навколишнього середовища	24
1.2 Розвинені окисні технології (АОТ's) обробки води	27
1.2.1 Класифікація електророзрядних технологій обробки води	32
1.3 Показники, що характеризують ефективність електророзрядних АОТ's	37
1.4 Порівняння існуючих технологій за критерієм ефективності обробки	41
Висновки до розділу 1	46
РОЗДІЛ 2 ІМПУЛЬСНИЙ БАР'ЄРНИЙ РОЗРЯД ЗА НАЯВНОСТІ ВОДИ В РОЗРЯДНОМУ ПРОМІЖКУ	47
2.1 Особливості імпульсного бар'єрного розряду	47
2.2 Імпульсний бар'єрний розряд за наявності води в розрядному проміжку	50
2.2.1 Розподіл електричного поля імпульсного бар'єрного розряду при наявності крапель та плівки води в розрядному проміжку	50
2.3 Створення просторово однорідного імпульсного бар'єрного розряду при наявності води в розрядному проміжку	57
2.3.1 Створення однорідного імпульсного бар'єрного розряду при наявності плівки води на електродах	58
2.3.2 Однорідний імпульсний бар'єрний розряд при плівково-крапельному русі води	60
Висновки до розділу 2	68

РОЗДІЛ 3	ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОБРОБКИ МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ІМПУЛЬСНИМ БАР'ЄРНИМ РОЗРЯДОМ ТА ВИЗНАЧЕННЯ КРИТЕРІЇВ ДЛЯ РОЗРОБКИ РОБОЧОЇ КАМЕРИ	70
3.1	Методика вимірювання концентрації забруднювача у модельному розчині	74
3.2	Ефективність обробки води імпульсним бар'єрним розрядом в плівковому стані	75
3.3	Ефективність обробки води імпульсним бар'єрним розрядом в краплино-плівковому стані	86
3.3.1	Обробка води в розрядній камері з коаксіальними електродами	86
3.3.2	Обробка води в розрядній камері з пласко-паралельними електродами	96
3.4	Ефективність обробки води імпульсним бар'єрним розрядом в аерозольному стані	107
Висновки до розділу 3		116
РОЗДІЛ 4	ГЕНЕРАТОР ІМПУЛЬСІВ ТА ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ КОМПЛЕКСУ ДЛЯ ОБРОБКИ ВОДИ ІМПУЛЬСНИМ БАР'ЄРНИМ РОЗРЯДОМ	118
4.1	Генератор коротких (~100 нс) високовольтних імпульсів напруги	118
4.2	Взаємоузгодження вихідної ланки генератора імпульсів з робочою камерою	123
4.3	Узгодження сумісної роботи магнітного ключа у вихідному каскаді генератора імпульсів з розрядною камерою	133
Висновки до розділу 4		140
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ		141
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		144

ДОДАТОК А СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ 153
ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ
ДИСЕРТАЦІЇ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АОТ's – advanced oxidation technologies;

БР – бар'єрний розряд;

КР – коронний розряд;

ІБР – імпульсний бар'єрний розряд;

ІКР – імпульсний коронний розряд;

СОЗ – стійкі органічні забруднювачі;

МС – метиленова синь;

МЗ – мікрозабруднювачі;

РК – розрядна камера;

РВ – розпилювач води;

КО – камера озонування;

ЕС – електродна система;

ХСК – хімічне споживання кисню;

БСК – біохімічне споживання кисню;

ЕТОВ – електророзрядні технології обробки води;

ОІБР – однорідний імпульсний бар'єрний розряд;

НІБР – неоднорідний імпульсний бар'єрний розряд;

ДНТ – динітротолуол.

ВСТУП

Задачі по вдосконаленню шляхів обробки води, яка поступає від поверхневих та підземних водних ресурсів на потреби людей є вкрай актуальною. Враховуючи зростання ступеня забруднення водойм та річок, теперішні методи та технології по приведенню води до стандартизованих вимог є неефективними в багатьох випадках. Через постійне зростання об'ємів фармацевтичної, хімічної та інших видів продукції існує фактор збільшення кількості шкідливих органічних сполук у водоймах, в тому числі, таких, які мають у своїй хімічній структурі бензоли і є стійкими до більшості методів обробки. Найбільш впровадженим методом обробки води від шкідливої органічної складової є хлорування. Однак, недоліком такого виду обробки є утворення побічних шкідливих органічних сполук, а також неспроможність видаляти стійкі органічні забруднювачі (СОЗ) з бензолами.

Протягом останніх десятиріч активно досліджуються технології, у процесі роботи яких безпосередньо в місці обробки води генеруються високоактивні частинки (радикали ОН, О, молекули Н₂О₂, О₃) та ультрафіолетове випромінення, які спроможні руйнувати хімічну структуру СОЗ. Такі технології отримали загальну назву АОТ's (advanced oxidation technologies / розвинені окисні технології). Серед усіх видів АОТ's найбільш конкурентноздатними з точки зору ефективності видалення органічної складової є електророзрядна обробка на основі імпульсного бар'єрного та коронного розряду.

Обґрунтування вибору теми дослідження.

Відсутність прикладів по масовому впровадженню електророзрядних технологій обробки води на промисловому рівні пояснюється тим, що, незважаючи на високу ефективність видалення СОЗ, даний вид АОТ's має потребу в значній кількості електричної енергії, яка витрачається на генерацію корисних високоактивних окислювальних сполук шляхом створення плазми електричного розряду. Однак, зважаючи на відносно нещодавній інтерес до

використання електричних розрядів для обробки води, залишається багато шляхів для підвищення енергоефективності даної технології. Зокрема це стосується імпульсних бар'єрних розрядів, енергоефективність застосування яких значною мірою залежить від того, наскільки чітко узгоджена сумісна робота джерела живлення і робочої камери для обробки води. Ефективність електророзрядних АОТ's в першу чергу визначається здатністю до генерації хімічно активних радикалів без витрати енергії на нагрів газового середовища, що реалізується в однорідній формі розряду.

Варто окремо підкреслити, що важливим напрямом досліджень при використанні електророзрядних технологій для обробки води є визначення принципів, за якими системи будуть забезпечувати продуктивність очищення промислових скидів до 10 м³/добу.

Враховуючи вищевикладене, визначення впливу сукупності факторів, які впливають на енергоефективність електророзрядної обробки забрудненої води є **актуальним науковим завданням.**

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Дисертаційна робота виконувалась в Інституті електродинаміки НАН України відповідно до планів Держбюджетних НДР, затверджених Президією НАН України, та пов'язана з наступними НДР «Розвиток теорії електрофізичних процесів в імпульсних системах електромагнітної обробки електропровідних середовищ («Бар'єр-2»))» № ДР 0117U007714, де автором проведені дослідження по встановленню закономірностей створення однорідного імпульсного бар'єрного розряду в гетерогенному середовищі і визначено сукупність факторів, які впливають на енергоефективність очищення води.

Мета і завдання досліджень. Метою дисертації є подальший розвиток теорії імпульсного бар'єрного розряду у водоповітряних сумішах та визначення впливу сукупності факторів, які впливають на енергоефективність електророзрядної обробки води на основі цього розряду.

Для досягнення цієї мети поставлені наступні задачі:

1. Створення однорідного імпульсного бар'єрного розряду за умови наявності неоднорідностей у вигляді крапель і плівок води в міжелектродному проміжку для підвищення ефективності генерації високоактивних частинок.
2. Визначити параметри руху рідини, що оброблюється, при яких розподілення електричного поля в міжелектродному проміжку буде сприяти підвищенню ефективності генерації активних радикалів.
3. Узгодження сумісної роботи уніполярного джерела живлення і розрядної камери шляхом встановлення магнітного ключа у вихідному каскаді генератора імпульсів, який стабілізує розряд та надає можливість утилізувати енергію, яка була накопичена на бар'єрі під час прямого імпульсу струму.
4. Визначення впливу зміни величин електричних показників імпульсного бар'єрного розряду (частоти повторення імпульсів, струму, напруги) на енергоефективність обробки.
5. Створення прототипу розрядної камери для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом за модульним принципом, що дає змогу масштабування установки для очищення води в промислових об'ємах.

Об'єкт дослідження – імпульсний бар'єрний розряд атмосферного тиску за великої крутизни фронту і малої тривалості імпульсів при наявності в розрядному проміжку води в плівковому та краплинному стані.

Предмет дослідження – електрофізичні процеси у водо-повітряних сумішах при дії на них імпульсного бар'єрного розряду.

Методи дослідження базуються на теорії електричних розрядів в газах атмосферного тиску, теорії електричних кіл і електромагнітного поля, експериментальних методах дослідження електрофізичних процесів при розрядах в газах атмосферного тиску, чисельних методах моделювання електричних полів, методах фотометрії.

Наукова новизна отриманих результатів

1. *Вперше* експериментально доведено можливість існування однорідного імпульсного бар'єрного розряду в гетерогенному середовищі з краплями води поблизу яких збільшується напруженість поля, що дає змогу підвищити ефективність генерації радикалів, які використовують у процесі розкладання стійких хімічних сполук.

2. Отримано *нові* експериментальні результати, які обґрунтовують доцільність використовувати імпульси напруги з тривалістю фронту у декілька десятків наносекунд, застосовувати водяну плівку на поверхні катоду та використовувати діелектричний бар'єр з відносною діелектричною проникністю, яка не перевершує значення $\varepsilon=10$ для отримання стійкого однорідного бар'єрного розряду в камері з краплями води.

3. *Вперше* експериментально встановлено, що обробку води імпульсним бар'єрним розрядом з метою розкладання розчинених хімічних сполук доцільно проводити в крапельному стані при субміліметровому розмірі крапель (0,8 – 1,2 мм), визначених тривалості імпульсу порядку 100 нс, частоті повторення імпульсів до 300 Гц, довжині розрядного проміжку до 3,5 мм за яких досягається найвища енергоефективність - до 60 г/кВт*год при 90 % розкладанні метиленової сині в модельному розчині.

4. *Науково обґрунтовано* та експериментально доведено можливість побудови розрядних камер для здійснення імпульсного бар'єрного розряду на поверхню води, що знаходиться у крапельному стані та у вигляді плівок на поверхні електродів, за модульним принципом шляхом узгодження вихідної ємності генератора імпульсів та сумарної ємності паралельно з'єднаних електродних систем, ємності яких співвідносяться як 2,6 до 1, що дає змогу проводити масштабування установки для очищення води.

Практичне значення отриманих результатів полягає у наступному:

1. Визначені оптимальні параметри розряду, робочої камери, вихідної ланки генератора імпульсів та режим руху води при її обробці імпульсним бар'єрним розрядом.

2. Встановлено умови створення однорідного імпульсного бар'єрного розряду в водоповітряній суміші, які визначають вибір режиму обробки таким розрядом.

3. Для створення промислових установок (з продуктивністю обробки до 10 м³/добу) для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом запропоновано модульний тип робочої камери.

4. Розроблено комп'ютерну модель, що є прийнятною для практичних задач розрахунку перехідних процесів у вихідній ланці генератора імпульсів, що має навантаженням робочу камеру, в якій імпульсним бар'єрним розрядом обробляється вода в крапельно-плівковому стані.

Особистий внесок здобувача:

Безпосередньо автором здійснено:

- пошук та аналіз літературних джерел за темою дисертації;
- проведення експериментальних досліджень, їх обробка та аналіз;
- розробка та виготовлення експериментальних електродних систем та розрядних камер;
- вдосконалення генератора імпульсів шляхом оптимізації його схеми;
- розрахунки та виготовлення магнітних ключів;
- розробка моделі, яка з достатньою для практики точністю описує перехідні процеси в вихідній ланці генератора імпульсів, що живить імпульсний бар'єрний розряд;
- проведення на основі розробленої моделі розрахунків для визначення оптимальних взаємоузгоджених параметрів вихідної ланки генератора імпульсів та робочої камери, в якій відбувається обробка води імпульсним бар'єрним розрядом.

Наукові роботи опубліковані у співавторстві з: Божко І.В., Кондратенко І.П., Карлов О.М., Чарний Д., Забулонов Ю., Онанко Ю., Маринін О., Красноголовець В., Бржезицький В.О., Гаран Я.О., Троценко Є.А.

Співавторами наукових праць є науковий керівник та науковці, спільно з якими проведені дослідження. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить основний фактичний матеріал і творчий доробок.

Співавторами наукових праць дисертанта захищені такі дисертації: Кондратенко І.П. «Электромагнитные поля и процессы в индукционных системах для термического и силового воздействия на металлы» (докторська дисертація), Божко І.В. «Электрическая прочность газов при высоких температурах» (кандидатська дисертація).

Постановка мети та завдань, обговорення результатів проведені разом з науковим керівником.

Апробація результатів дисертаційної роботи: Основні положення дисертації доповідалися, обговорювалися і були схвалені на таких міжнародних науково-технічних конференціях: IEEE International Conference on Modern Electrical and Energy Systems, (23-25 вересня 2019 р., Кременчуг, Україна) та XVII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми сучасної електротехніки 2022» (м. Київ, 2022). А також на наукових семінарах відділу №7 Інституту електродинаміки НАНУ (м. Київ, 2018-2022).

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 155 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 146 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 3 таблицями та 57 рисунками. Список використаних джерел містить 75 найменувань. З них 22 – кирилицею, 53 – латиницею.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ МЕТИ РОБОТИ

1.1 Стан проблеми з питною водою та забруднення навколишнього середовища

Вода – важлива і невід’ємна складова життя людини. Постійний контроль над станом водної екосистеми на планеті має бути однією з головних задач, які ставлять перед собою верхівки влади усіх держав. Однак, незважаючи на це, запаси чистої води на Землі продовжують невпинно зменшуватись, тому існує потреба в регенерації забрудненої складової водного середовища. Існує велика кількість причин забруднення водної системи, а як наслідок джерел питної води. В більшості випадків забруднення прісних водоймищ залишається невидимим, оскільки більша частина шкідливих забруднювачів мають органічну природу. Існує декілька природніх забруднювачів, серед яких хімічні з’єднання алюмінію, які потрапляють в прісні водойми шляхом хімічних реакцій. Також, внаслідок природніх паводків із ґрунту вимиваються хімічні з’єднання магнію, які несуть серйозні збитки рибним запасам [1]. Однак найбільш серйозну проблему представляють промислові та побутові стоки [2]. У промислових стоках існує значна кількість всіляких органічних сполук, які негативно впливають на здоров’я людей, а також на екосистему в цілому. Також, враховуючи постійне зростання об’ємів фармацевтичної та косметичної продукції, у водоймах все частіше виявляється широкий спектр хімічних з’єднань і створюються умови для їх мутації в речовини з більш складними хімічними структурами, які є значно стійкішими для руйнування. Сильно розгалужені бокові ланцюги в хімічних структурах і сульфатні та галогенові функціональні групи зазвичай роблять забруднювач менш біорозкладним. Такі насичені або поліциклічні утворення характеризуються високою стійкістю до біообробки [3,4]. Зокрема хронічна дія на водне життя ендокринних руйнуючих з’єднань викликають фемінізацію, маскулінізацію та ряд захворювань у риб та жаб [5]. Задача максимального

зниження негативного впливу цих забруднювачів має бути однією з найбільш пріоритетних для всіх країн. Особливо це стосується країн та міст, в яких широко розвинута промисловість. З усього спектру забруднювачів водної системи є ті, які легко піддаються розкладанню, а є, навпаки, стійкі до більшості традиційних методів очищення. Основну проблему створює друга категорія забруднювачів.

Враховуючи фактор зростаючих об'ємів забруднення водного середовища, людство дійшло до певного алгоритму боротьби з цією проблемою. Для запобігання забрудненню існують очисні споруди. Це загальна назва для декількох етапів обробки від різноманітних забруднювачів, в яких процес очищення стічних вод – багатоетапний.

Як правило, технологічний процес в очисних спорудах включає три основні етапи обробки [5]:

1. Перший етап. Суть і головна його задача полягає в тому, щоб за допомогою механічних фільтрів видалити велике тверде сміття. У первинній обробці використовуються також відстійники, де відділяються маслянисті та жирові складові.

2. Другий етап. Полягає в фізико-хімічній очистці, яка забезпечує відділення як твердих та зважених частинок, так і розчинених домішок шляхом використання таких процесів: коагуляції, флокуляції, флотації.

3. Третій етап. Цей етап є завершальним і складається з будь-яких додаткових способів обробки в залежності від необхідного кінцевого результату. Найпоширенішим є хлорування через його низьку вартість і досить високу ступінь обробки. Однак цей процес може викликати утворення шкідливих органічних сполук із вмістом хлору [5]. Альтернативою використанню хлорування є біоочистка, але вона має нижчу ефективність і є причиною утворення низки додаткових сполук, що включають мікрозабруднювачі.

Мікрозабруднювачі – це речовини, що надходять у довкілля з природних та антропогенних джерел і знаходяться в дуже малих концентраціях (одиниці мкг/л і навіть одиниці нг/л) [5], але які негативно впливають на оточуюче середовище та здоров'я людини. Слід відмітити, що органічний забрудник у воді, який

потрапляє в очисну споруду в цілому має три результуючі стани, а саме: стічна вода, збитковий мул та вихлопні гази в формі CO_2 або летючі органічні сполуки [5].

Однак, незважаючи на те, що основною метою існування очисних споруд є підготовка відпрацьованої водної маси і приведення її до показників, задовольняючих для скидання в екосистему, вони і є в кінцевому результаті головними забруднювачами. Такий фактор, як свідчить аналіз літературних джерел, обумовлюється тим, що очисні споруди не можуть в достатній мірі видаляти саме мікрозабруднювачі (МЗ) [5]. 23 травня 2001 на «Стокгольмській конференції про органічні забруднювачі» було введено поняття «Стійкі органічні забруднювачі» (СОЗ), яке включає список з найбільш небезпечних органічних з'єднань. Вони були розділені на 3 групи (А, В, С). До групи А відносяться з'єднання, які на сьогоднішній день заборонені для виробництва. До групи В і С відносяться з'єднання, які являються основними засобами для боротьби з комахами, носіями небезпечних захворювань і дозволені в окремих країнах. Однак найбільш токсичні з'єднання групи С виробляються ненавмисно і являються побічним продуктом зовсім різних виробництв з різноманітних галузей промисловості. Ці з'єднання містять в своїй структурі бензольні кільця, які надзвичайно складно піддаються руйнуванню під дією більшості відомих методів очищення води. Профілактичні засоби в повній мірі завжди будуть залежати від зростання попиту на продукти промисловості (оскільки з ростом промисловості з'являються нові мутовані види органічних забрудників, які є більш стійкими до традиційних методів очищення, то постає задача удосконалення існуючих технологій обробки). Крім того, існує ряд високостабільних пестицидів, які з часом (навіть через декілька років) можуть з'являтися поновно, наприклад атразин [5]. Як наслідок можна стверджувати, що комплекс очисних споруд мусить включати технологію, яка, одночасно з загальною обробкою, буде видаляти СОЗ. Оскільки принцип роботи очисних споруд включає три етапи, то доцільно застосувати додаткову технологію обробки води, яка б проводилася на третьому етапі водопідготовки. Існує ряд запропонованих вченими методів

боротьби з забруднювачами в цілому і кожен з них має свої переваги і недоліки. На цю тему існує ряд вельми інформативних оглядів. Задля зниження концентрації забруднювачів є, наприклад, способи зміни температури водної маси в доволі значних межах, а також зміни рівня рН води [6,7]. Однак, для CO_3 ці методи все ж неефективні [8]. Також, одним з способів руйнування забруднювачів є передові технології біологічної очистки [8]. Вони включають в себе застосування високоактивного мулу, мембранних біореакторів і т.д. Перш за все, слід відмітити, що, як і у випадку звичайних методів біологічної обробки, ці технології не мають впливу на полярні стійкі МЗ і CO_3 [5]. До водоочисних технологій, які неспроможні видаляти стійкі МЗ і CO_3 також відносяться процеси коагуляції і флокуляції. На відміну від вищезгаданих процесів, методи обробки електрохімічним розділенням, такі як електрокоагуляція і внутрішній мікроелектроліз, дають результати по руйнуванню МЗ. Також, до технологій, які розкладають МЗ відносяться використання активованого вугілля, нанофільтрації та зворотнього осмосу, однак вони пов'язані з проблемою утилізації токсичних концентрованих залишків, оскільки видаляють тільки з'єднання, які не мають перспективи розкладу на побічні менш токсичні утворення. Окрім цього, в процесі обробки утворюється досить велика кількість CO_2 та потенційно небезпечних токсичних продуктів окиснення. В додаток до обмеженої здатності вищезгаданих технологій розкласти МЗ і CO_3 , слід сказати, що вони є досить енерго- та економічно затратними.

1.2 Розвинені окисні технології (AOT's) обробки води

Протягом останніх десятиріч активно досліджуються технології, у процесі роботи яких безпосередньо в місці обробки води генеруються високоактивні частинки (радикали $OH^\cdot$, O^{2-} , молекули H_2O_2 , O_3) та ультрафіолетове випромінювання. Згадані технології отримали назву AOT's (advanced oxidation technologies / розвинені окисні технології). Всі AOT's включають в себе дві стадії: генерація високоактивних частинок (окиснювачів) *in situ* (утворення окиснювачів

в безпосередній зоні обробки води) та їх контакт з цільовим органічним забруднювачем [9]. Вони включають в себе різні методи генерації та активації окиснювачів і потенційно можуть використовувати ряд різноманітних механізмів для руйнування органічних забруднювачів. АОТ's можна розділити на декілька груп, а саме: на основі озону, УФ-випромінення, електрохімічні (eAOT), каталітичні (cAOT) і фізичні (pAOT). Однак така класифікація не є вичерпною, оскільки згадані категорії можуть використовуватись спільно, що підвищує ефективність обробки води [9].

- АОТ's на основі озону (O_3). Дана технологія є однією з найперших, при якій озон використовувався як окисник і дезинфікуючий засіб при обробці води. По своїй природі озон вельми селективний і реагує в основному на такі функціональні групи, як подвійні зв'язки, аміни та активовані ароматичні кільця (наприклад фенол) [9]. Оскільки використання озону супроводжується утворенням ОН, то саме озонування часто описується, як процес, подібний до АОТ's. Використання озону може бути в симбіозі з УФ-опроміненням, додаванням H_2O_2 , а також додаткових каталізаторів;

- АОТ's на основі УФ-випромінення включають в себе, як монофакторні процеси, так і комбінацію ультрафіолетового світла з різноманітними окисними активаторами. Джерелами УФ-світла зазвичай є ртутні лампи низького (LP) або середнього (MP) тиску з моно- або поліхроматичним спектром випромінення. Також є відомості про дослідження з використанням ультрафіолетових світлодіодів (LED) з певним розподіленням довжин хвиль [10]. Основною перевагою світлодіодів порівняно зі звичайними лампами низького та середнього тиску є відсутність ртуті, унікальні довжини хвиль пікового випромінення, компактні розміри. Однак сучасні діоди випромінюють УФ-світло з ефективністю <10% [11].

- електрохімічних АОТ's (eAOT's) характеризуються високою здатністю генерації високоактивного радикала $OH^\cdot$. При цьому, для їх утворення виключається необхідність застосування додаткових хімікатів [10]. Тому дані технології викликають інтерес в додачу до іншого через екологічно чистий

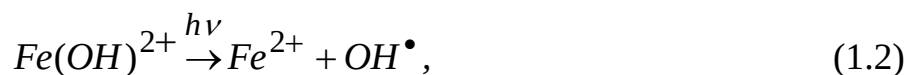
механізм обробки. Однак, необхідно додати, що діапазон реакційної спроможності OH^- обмежений (~ 1 мм по глибині проникнення) [10]. Тому, для еАОТ's виникає необхідність враховувати гідродинамічні параметри води при обробці. Окрім загальної обробки та дезинфекції води еАОТ's ефективно використовуються для зниження ХСК розчинів (цей показник свідчить про кількість кисню, потрібного для окислення речовин, які містяться в одному літрі води [мг/л] [12]). Обмежуючим фактором є надмірна кількість галогенованих побічних продуктів окислення [10];

- каталітичні АОТ's (сАОТ's) в свою чергу розділяються на процес Фентона та фотокаталітичні АОТ's [9]. Процесом Фентона або реакцією Фентона називається реакція між двухвалентним залізом ($\text{Fe}(\text{II})$) і H_2O_2 в кислому середовищі ($\text{pH} \sim 3$), яка призводить до утворення OH^- (1):



При фотокаталітичних АОТ's, для окислювальних процесів використовуються фотоактивні каталізатори. Хоча існує велика кількість каталізаторів з фотокаталітичними властивостями (наприклад TiO_2 , WO_3 або ZnO) дослідження, в основному, зосереджені на двох типах реакцій:

однорідні фотофентонівські процеси:



де $h\nu$ – енергія кванта;

гетерогенний фотокаталіз на основі TiO_2 :



- фізичні АОТ's (pAOT's). До них відносяться обробка води: електричним розрядом (плазма), ультразвуком, мікрохвилями та електронними променями. Стосовно електророзрядів, то на цю тему існує значна кількість оглядів, наприклад [7,8,13]. Ця категорія АОТ's заслуговує окремої уваги і буде описана в подальших розділах. Принцип обробки води при застосуванні ультразвуку (УЗ) (20-500 кГц) полягає в утворенні та схлопуванні мікробульбашок у результаті стиснення і розрядження, викликаних акустичною хвилею. Ці бульбашки сильно вибухають після досягнення критичного розміру і генерують короткочасні високі температури ($> 5000\text{ K}$), високий тиск ($> 1000\text{ бар}$) і високореактивні радикали. Однак застосування ультразвуку поєднано з великими енергозатратами і низьким ККД в порівнянні з деякими іншими АОТ's. Тому дану технологію доцільно використовувати тільки в симбіозі, наприклад з УФ-опроміненням або окисниками O_3 та H_2O_2 . Застосування високоенергетичного випромінювання в мікрохвильовому діапазоні (300 МГц – 300 ГГц) також поєднано з високими енергозатратами через те, що більша її частина перетворюється в тепло за рахунок внутрішньої вібрації молекул.

Серед усіх згаданих технологій найбільш конкурентноздатними з точки зору економічної рентабельності при промисловому використанні та боротьбі з найбільш стійкими мікробруднювачами та СОЗ є озонування та електророзрядна обробка. Ключовою рисою озонування є обробка води лише озоном, який транспортується з камери генерування в камеру безпосередньої взаємодії його з рідиною. Одного методу окислення, як правило, недостатньо для видалення мікробруднювачів, однак електророзрядна обробка дає змогу поєднати одночасний вплив кількох високоактивних сполук, чим і обумовлюється її ефективність. Характеристикою високоактивних речовин є їх окислювальний потенціал φ . Одні з найбільших значень окисного потенціалу φ мають озон $\varphi(O_3) = 2,1\text{ В}$ та гідроксильний радикал $\varphi(OH) = 2,7\text{ В}$. Особливу цінність для розкладання МЗ має радикал OH . При електророзрядній технології він може утворюватися в нерівноважній плазмі одночасно за трьома типами плазмо-хімічних реакцій з молекулою води[14]:

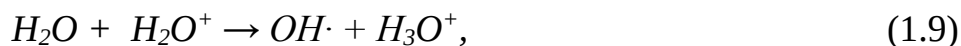
коливально-обертальне збудження:



дисоціація:



іонізація:



де індекс « $\cdot$ » означає, що молекула знаходиться в збудженому стані.

Коли кисень піддається впливу електричного розряду, атом O ($\varphi(O) = 2,42$ В) може генеруватися внаслідок дисоціації молекули O_2 і підвищує швидкість продукування OH [13].



Крім того, атом кисню може безпосередньо реагувати із забруднюючими речовинами і також бере участь у реакціях з O_2 , що призводить до утворення O_3 .

Таким чином, як вже згадувалось, електророзрядна технологія обробки води має низку переваг, а саме: вона є відносно простою, активно вивчається та постійно вдосконалюється; обробка плазмою є екологічно чистим процесом, що виключає необхідність застосування хімічних реагентів. Вона показує позитивний результат із руйнування хімічної структури стійких органічних сполук, включаючи ті, до складу яких входять такі стійкі циклічні утворення, як бензольні кільця [15]. Тому, в подальшому мова буде йти про електророзрядні технології.

1.2.1 Класифікація електророзрядних технологій обробки води

Існує досить багато підходів до класифікації плазмових технологій, однак є кілька основних. Вони можуть розділятися по:

- Виду розряду;
- Виду прикладеної напруги;
- Середовищу дії розряду;

Технології по виду розряду бувають на основі:

- жевріючого розряду;
- дугового розряду
- коронного розряду (КР);
- бар'єрного розряду (БР);

Для жевріючого розряду необхідно створити умови, за яких буде низький тиск. Такий розряд характеризується низькою густиною струму $1 - 5 \text{ мА/см}^2$. Низький тиск газу створює труднощі для обробки води, тому що подавати воду безпосередньо в зону існування розряду неможливо. Для цього конструюється ізольована скляна камера і створюються необхідні умови шляхом відкачування газу. Внаслідок цього обробка води ведеться лише ультрафіолетовим випромінюванням, яке виникає при електричному розряді. Матеріал камери в цьому разі має бути таким, через який вільно проходить УФ (кварцове скло). Перелічені особливості не дають змоги цій технології конкурувати з АОТ's на основі інших розрядів при промисловому впровадженні.

Іскровий розряд являє собою перехідний процес від таунсендівського до дугового розряду. Дуговий розряд характеризується великим струмом (до тисячі ампер) і низькою напругою (десятки вольт). Унаслідок цього в міжелектродному проміжку за атмосферного тиску різко зростає температура, що негативно впливає на генерацію окиснювачів, а також присутнє некорисне використання енергії, яка витрачається на нагрів газу.

Коронний розряд генерується лише за умови різко неоднорідного електричного поля в газі атмосферного тиску, коли хоча б один з електродів має

малий радіус кривизни (гостра голка, ніж, стрижень). Іонізація і збудження нейтральних частинок газу локалізовані в обмеженій зоні (~ 1 мм) поблизу електроду з малим радіусом кривизни, що є суттєвим недоліком. Ця зона характеризується суттєво більшою напруженістю електричного поля порівняно з середніми значеннями для всього розрядного проміжку.

Бар'єрний розряд забезпечує відносно просту технологію створення нерівноважної плазми в газах атмосферного тиску. За способом створення цього розряду вони поділяються на дві основні групи: традиційний БР, що збуджується змінною (синусоїдальною) напругою з частотою до десятків кГц, та імпульсний бар'єрний розряд (ІБР), що генерується імпульсами напруги малої тривалості (~ 100 нс). При генерації БР використовується принаймні один діелектричний бар'єр, що запобігає виникненню іскри. За специфікою роботи БР має низку переваг над КР. По-перше, БР проходить за значно більшої просторової однорідності електричного поля. По-друге, для нього притаманна рівномірність розподілу напруженості електричного поля в міжелектродному проміжку, що забезпечує генеруванням окиснювачів у всьому об'ємі газу. По-третє, БР забезпечує суттєво більші середні напруженості електричного поля та густину струму в розрядному проміжку (~ 1 А/см²), що є важливим для інтенсифікації проходження плазмохімічних реакцій. Енергоефективність БР на імпульсній напрузі вища, ніж для БР змінного струму [16,17,18].

Враховуючи відмінність в умовах створення та роботи того чи іншого розряду, електророзрядні технології обробки води (ЕТОВ) можуть класифікуватися на основі середовища, в якому відбувається обробка, а саме:

- у воді:
 - безпосередньо в об'ємі води;
 - у воді в бульбашках газу;
- у газі:
 - на поверхню води;
 - на плівку води;
 - на краплини води.

Дана класифікація, на мою думку, є найбільш універсальною, поза як об'єднує в собі всі інші. Тому доцільно зупинитися на ній більш детально.

На Рис. 1.1 приведено найбільш типові конфігурації електродних систем, в яких плазма генерується у воді.

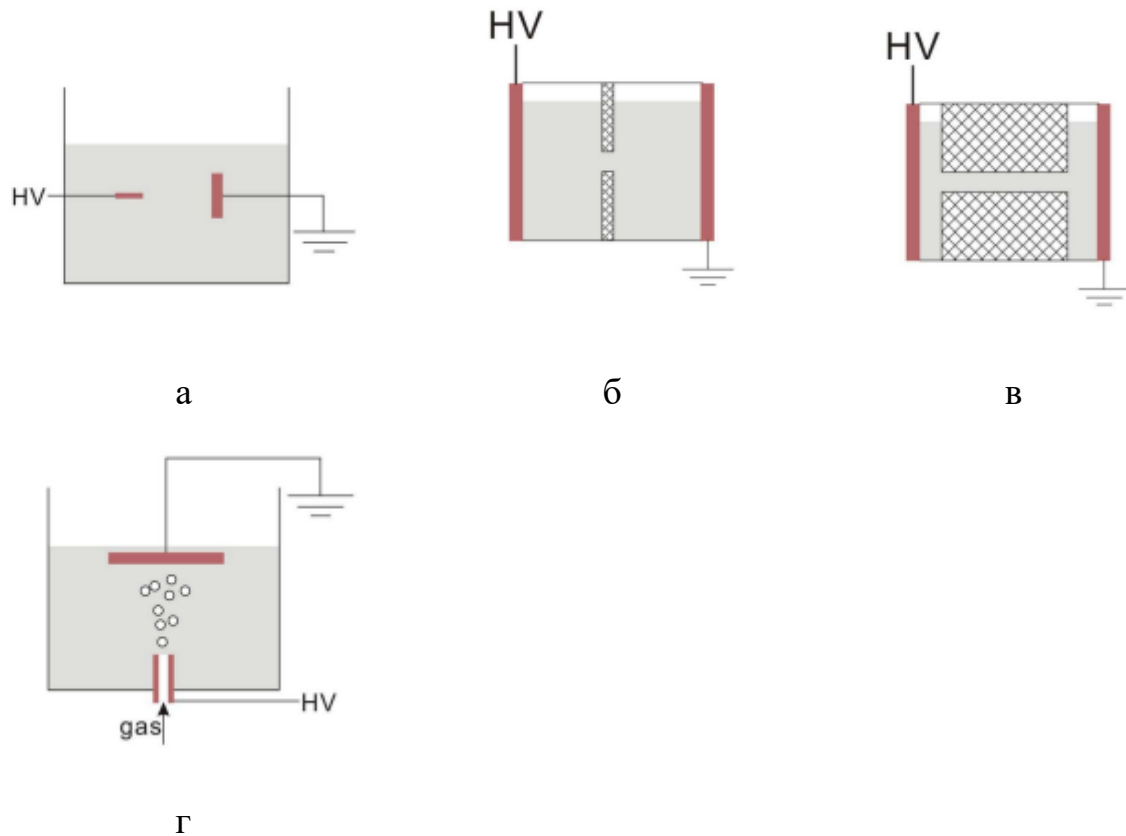


Рис. 1.1 Найбільш типові конфігурації електродних систем, в яких плазма генерується у воді

Для створення електричного розряду в рідкій фазі, як на рис. 1.1а, потребується дуже високе електричне поле (порядку 1 МВ/см). Для таких конфігурацій, в основному, використовується змінна або імпульсна напруга. Ефективність обробки, при цьому, залежить від радіусу кривизни гольчатого електроду. На рис. 1.1б електродна система створює умови для діафрагмового розряду шляхом використання між високовольтним і заземленим електродами діелектричної стінки з отвором. Наявність отвору забезпечує різке зростання напруженості електричного поля поблизу нього. На рис. 1.1в зображено схожу систему, однак в даному випадку порівняно більша товщина діелектричної стінки, а розряд має назву капілярний і за принципом створення аналогічний до

діафрагмового. При прикладені високої напруги до вузького каналу, заповненому рідиною, в ньому відбувається інтенсивний нагрів. Перегрів розчину призводить до появи газового пухиря, в паровій фазі якого виникає пробій з генерацією розряду. Розряди в бульбашках, як у випадку електродної системи на рис. 1.1г можуть знизити вимоги до джерела живлення в порівнянні з генераторами високої напруги для розрядів в об'ємі води, тому що знижується напруга пробою. За рахунок енергії, яка виділяється в розряді, бульбашка розширяється після пробою. Це знижує електричне поле всередині бульбашки і розряд припиняється, коли прилипання електронів починає домінувати над процесами ударної іонізації. Це викликає зменшення енергії до рівня нижче необхідного для підтримання довгої бульбашки і вона стискається, поки не відбудеться новий електричний пробій. В цілому ж електрогідролічні розрядні реактори зазвичай менш ефективні, ніж газофазні типи реакторів для обробки води [5]. Це пов'язано з додатковою енергією, необхідною для кавітації, тобто утворенням газової фази під час початку розряду. Однак вітчизняними вченими Бойко М.І та Макогон А.В., які спеціалізуються на електричних розрядах в газових бульбашках отримано досить значні результати. В роботі [19] вказується, що, на основі експериментів з електричними розрядами в бульбашках, встановлено ефективне очищення води від фенолів (зниження на 60,3%), роданідів (зниження на 94%). При цьому генерувалися імпульси частотою 10000 імпульсів/с при амплітуді імпульсів напруги 8 кВ. Розміри утворених бульбашок були 1-4 см.

На рис. 1.2 наведено найбільш типові конфігурації електродних систем, в яких плазма генерується в газі. Основною перевагою утворення плазми в газі, по відношенню з розрядами у воді, є виключення факту витрачання енергії на кавітаційні процеси, а також некорисний нагрів рідини. В даному випадку розрядні процеси характеризуються суттєво більшою кількістю згенерованих високоактивних частинок і набагато тривалішим строком служби електродів. Також для пробою газу необхідно прикласти суттєво меншу напругу (десятки кВ).

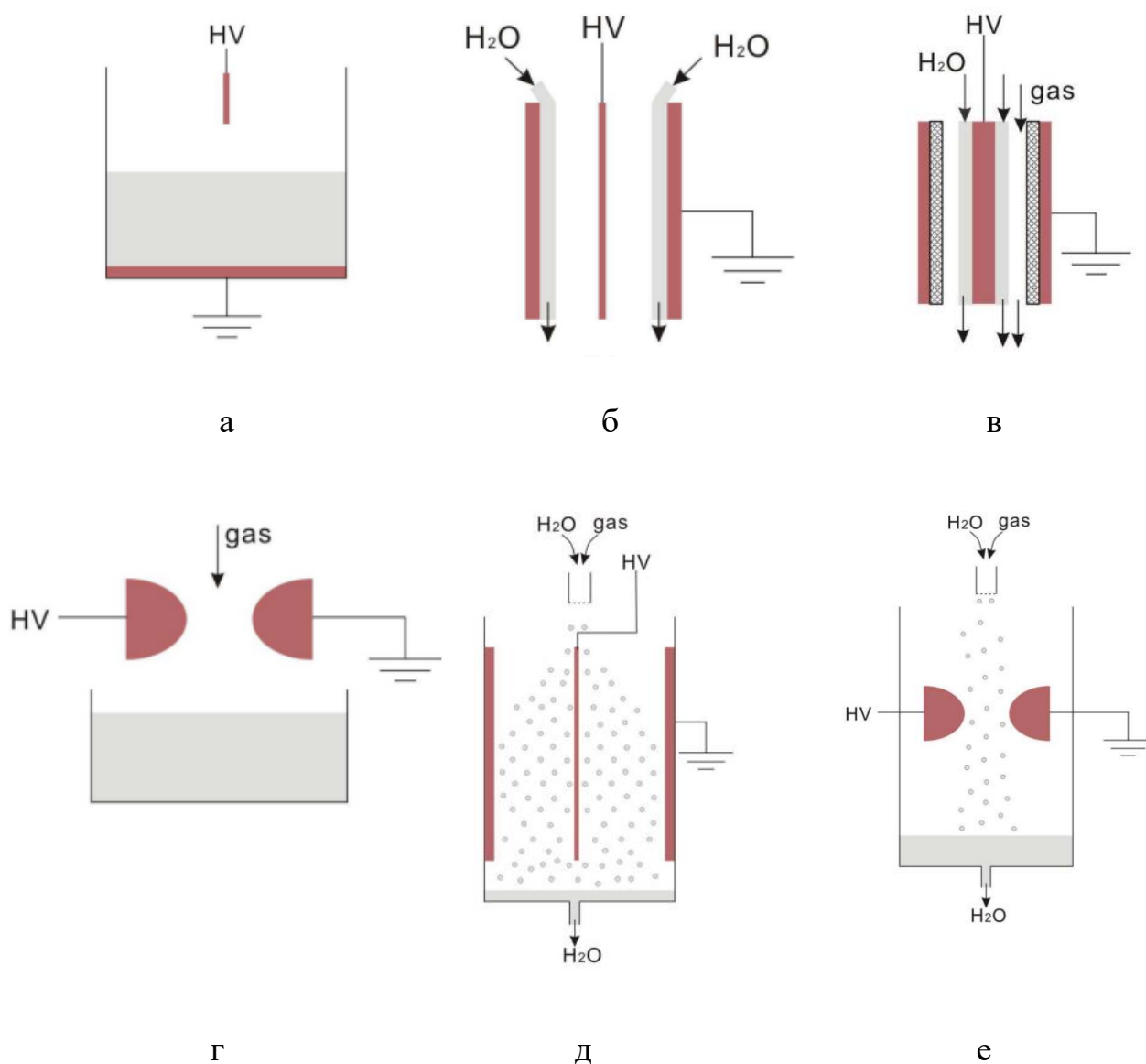


Рис. 1.2 Найбільш типові конфігурації електродних систем, в яких плазма генерується в газі

Найбільш розповсюджене конструктивне виконання електродної системи для забезпечення електророзрядної обробки зображено на рис. 1.2а. В даних умовах генеруються коронний або іскровий розряди постійної, змінної або імпульсної напруги. Тип розряду залежить від величини напруги, кривизни електродів і відстані між ними. При чому, чим більший шар води – тим нижча ефективність обробки. Зображений на рис. 1.2б реактор називають «зі зволожуючою стінкою». Роль високовольтного електроду, зазвичай, виконує дріт, натягнутий по осі зовнішнього заземленого циліндру. Замість дроту може бути

внутрішній циліндр малого діаметру. Тип розряду при цьому - коронний. Якщо внутрішня поверхня зовнішнього електроду вкрита діелектричним шаром, як на рис. 2в, то генерується діелектричний бар'єрний розряд, який живиться змінною або імпульсною напругою. В данному випадку рух води, що обробляється, має плівковий характер, як і в попередньому випадку. На рис. 1.2г показана типова конструкція електродної системи при якій генерується ковзний дуговий розряд. Електрична дуга утворюється в найкоротшому газовому проміжку між електродами і під дією потоку газу збільшується її довжина в напрямку поверхні води. Під час зростання довжини дуги, знижується її температура і тим самим з термічної плазми утворюється плазма, що наближується до нерівноважної. Найбільш часто в данному випадку зустрічається живлення змінною напругою. На рис. 1.2д,е показані реактори, в яких створюється аерозольний рух рідини в міжелектродному газовому проміжку. Це має принципове значення для підвищення енергоефективності шляхом збільшення площі контакту плазми з рідиною. При чому, в першому випадку, доцільно використовувати принаймні один діелектричний бар'єр задля запобігання іскроутворення та вирівнюванню електричного поля по довжині електродного проміжку шляхом підвищення однорідності електричного поля і, як наслідок, покращення перебігу плазмохімічних реакцій.

1.3 Показники, що характеризують ефективність електророзрядних АОТ's

Варто зазначити, що в ході проведення експериментів для виявлення ефективності того чи іншого виду електророзрядної технології обробки води (ЕТОВ) в загальному випадку, в якості рідин, які оброблюються, використовуються модельні розчини, що являють собою воду, забруднену одним видом органічної домішки (барвника) [5,13,14]. Це пояснюється простою та зрозумілою методикою визначення ступеня розкладання забруднювача

(знебарвлення). Для модельних розчинів у літературі існує відносно універсальний показник ефективності – енергетичний вихід Y [13] (відношення кількості розкладеної при розряді речовини до величини вкладеної в цей розряд енергії). У разі використання ЕТОВ слід урахувувати вплив проміжних з'єднань, які утворюються внаслідок дії високоактивних частинок на молекули барвника. Ще однією причиною використання барвників є те, що проміжні з'єднання значно менше впливають на процес обробки, ніж проміжні з'єднання від розчинів із широким спектром всіляких хімічних сполук.

Для стічної води, яка містить широкий спектр сполук, важливим показником забрудненості є хімічне споживання кисню (ХСК). Цей показник свідчить про кількість кисню, потрібного для окислення речовин, які містяться в одному літрі води [мг/л]. Допустима величина ХСК варіюється в залежності від того, для чого буде використана вода (питна вода, стічна, побутового використання). Спосіб визначення ХСК є достатньо складним і може бути виконаний тільки в лабораторіях зі спеціальним устаткуванням.

Показником забрудненості є також біохімічне споживання кисню (БСК). Це кількість кисню, використаного на аеробне біохімічне окислення під дією мікроорганізмів і розкладу нестійких органічних сполук, які знаходяться у воді.

Ще одним показником для оцінки забрудненості стічних вод є вміст органічного вуглецю (ТОС). Цей термін використовується для визначення кількості органічних забруднювачів на основі вуглецю в системі водопостачання.

Загальна кількість показників, що характеризують відповідність до норми як стічної, так і питної води, сягає десятків. В цьому полягає основна складність в порівнянні. Тому, для порівняння будуть використані лише експериментальні дані електророзрядних технологій, при яких оброблювались модельні розчини з одним забруднювачем і, як основний критерій порівняння, буде використано лише енергетичний вихід Y .

Необхідно дати певне уточнення стосовно даного показника. На енергетичний вихід впливає низка чинників. Слід навести найбільш суттєві з них:

- середовище запалювання і роботи розряду (в об'ємі води або в газі);

- питома поверхня води. Для більш ефективної обробки потрібно мати якомога більш розгалужену поверхню рідини в зоні обробки. Причиною цього є мала глибина проникнення високоактивних частинок в воду. Найбільші питомі значення розгалудженості поверхні (відношення площі рідини, яка оброблюється S до її об'єму V) можна отримати, якщо вода рухається у вигляді крапель аерозолію або у вигляді плівки [20]. Розгалудженість поверхні в подальшому будемо позначати як α . На рис. 1.3 наведено показники α залежно від діаметру крапель d_k . Для аерозолів з характерним розміром крапель $d_k = 0,05$ м $\alpha = 120$ м²/л. На рис. 1.4 наведено показники розгалуженості поверхні залежно від товщини плівки $\delta_{пл}$. Практично можна створити товщину плівки не менше 0,1 мм.

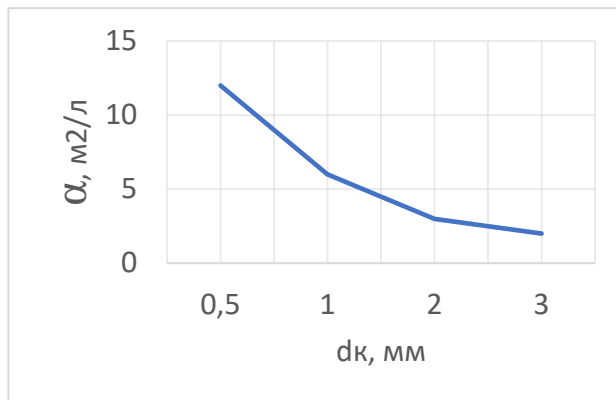


Рис. 1.3 Показники α залежно від діаметру крапель d_k

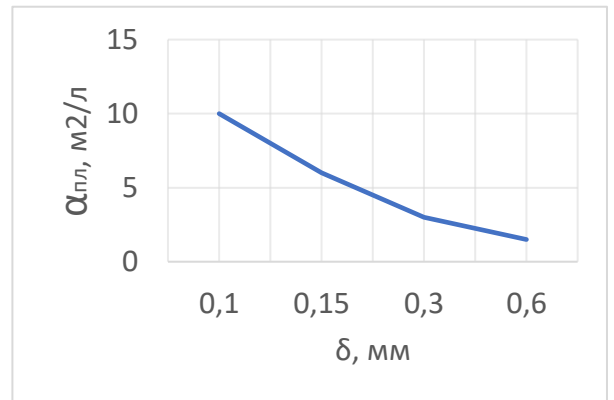


Рис. 1.4 Показники α залежно від товщини плівки $\delta_{пл}$

Проналізувавши рисунки, можна побачити, що найбільші показники α практично однакові в обох випадках (коли $d_k \approx 1$ мм, а $\delta_{пл} \approx 0,15$ мм), але використання плівкового режиму руху рідини з високим показником α різко знижує можливу продуктивність пристрою для обробки води на відміну від краплинного. Це пов'язано з тим, що при масштабуванні комплексу для обробки води та використанні плівкового руху води з $\delta_{пл} \sim 0,15$ мм необхідно, щоб площа електродів складала десятки м², що викликає додаткові труднощі, на відміну від використання крапельного руху рідини;

- вид розряду та прикладеної напруги (розряд постійного струму, розряд змінного струму, імпульсний розряд);

- частота повторення розрядних імпульсів. Цей фактор є досить неоднозначним. Логічно припустити, що, чим більша частота повторення імпульсів вкладеної енергії, тим більша швидкість обробки води. Однак з літератури відомо, що оптимальна частота повторення імпульсів лежить у межах $f \approx 100-500$ Гц [16,17,18]. Дослідники не знаходять аргументованого пояснення стосовно цього. Скоріш за все залежність від частоти пояснюється перебігом плазмохімічних реакцій у міжелектродній зоні. Найбільш оптимальна частота повторення імпульсів зазвичай визначається експериментальним шляхом:

- концентрація та вид забруднювача. Чим вища концентрація забруднювача – тим вищий енергетичний вихід;

- витрати повітря. Для ефективної роботи розряду необхідно забезпечити підтримання оптимального рівня кисню в зоні розряду. Від цього залежить кількість та концентрація озону, що генерується;

- водневий показник (рН). Від рН залежить інтенсивність і швидкість розкладання забруднювачів ;

- наявність у початковому розчині добавок або каталізаторів (перекис водню, озон, сульфат заліза, оксид титану, активоване вугілля і т.і.) [17], які сприяють утворенню ОН;

- тиск повітря в зоні обробки. Переважно всі технології обробки води проходять за атмосферного тиску. Це пояснюється тим, що відсутня необхідність додаткового створення підвищеного або пониженого тиску, що тягне додаткові витрати та труднощі конструювання промислової установки. Також підвищений тиск характеризується більшою напругою, яку потрібно подати, щоб утворити розряд.

1.4 Порівняння існуючих технологій за критерієм ефективності обробки

Аналіз переваг та недоліків АОТ's на основі електричних розрядів, приведених у пункті роботи 1.2.1., підтверджуються даними, наведеними в Таблиці 1., де представлено енергетичні виходи для електророзрядних технологій, взятих з декількох оглядових робіт [9,13,21], а також окремих робіт [15, 22, 23].

Таблиця 1.1

Вид розряду	Середовище розряду	C, мг/л	Забруднювач	Ступінь розкладання, η , %	Y, г/кВт·год	Y*, г/кВт·год	Джерела
1. КР постійного струму	Над поверхнею води	57	Родамін	50	4,86	4,26	[21]
	Над поверхнею води	28	Фенол	82	1.09	1,95	[13]
2. Імпульсний коронний розряд (ІКР)	Над водою в O ₂	20	Індігокармін	50	4,84	12,1	[21]
	У воді	50	Родамін	50	0,202	0,202	[21]
	У воді з барботуванням повітря	20	Кислота помаранчева	50	0,37	0,93	[21]
	На поверхню води	10	Метиленова синь	90	4,6	23	[22]
	У воді	10	Родамін В	50	0,038	0,19	[23]
3. БР	На поверхню води	94	Фенол	40	0,88	0,47	[13]
4. Імпульсний бар'єрний розряд (ІБР)	На плівку води	10	Метилоранж	50	9,38	46,9	[21]
	Розпилення води в O ₂	22	Родамін В	50	44,9	102,94	[21]
	На плівку води $\delta \sim 0,1$ мм	50	Метиленова синь	65	87	87	[15]
5. Ковзаючий дуговий розряд	На поверхню води	20	Реактивна синь 137	50	0,038	0,095	[21]
	Розпилення води в O ₂	20	Реактивна синь 137	50	0,13	0,325	[21]
6. Жевріючий розряд	Над поверхнею рідини	100	Фенол	60	0,34	0,17	[13]
	У воді	12	Еозін	50	0,029	0,12	[21]
7. Радіочастотний розряд	У воді	5	Метиленова синь	50	0,037	0,37	[21]

Вид розряду	Середовище розряду	C, мг/л	Забруднювач	Ступінь розкладання, η , %	Y, г/кВт·год	Y*, г/кВт·год	Джерело
8. Мікрохвильовий розряд	У воді з бульбашками	10	Метиленовий синь	50	0,155	0,775	[21]
9. Діафрагмовий розряд	У воді	12	Метиленовий синь	50	0,042	0,175	[21]
	У воді	12	Еозин	50	0,307	1,28	[21]
10. Імпульсний діафрагмовий розряд	У воді з бульбашками	10	Метилоранж	50	0,262	1,31	[21],[15]
11. Імпульсні іскрові розряди	У бульбашках	50	Метилоранж	50	1,79	1,79	[21]

Варто зазначити, що, задля коректного порівняння, електророзрядні технології згруповано на основі схожості ступені розкладання забруднювача, а саме 40–60 %. Забруднювач в оглядах при проведенні експериментів застосовувався різний - так само, як і його початкова концентрація C в розчині, а отже це може бути причиною різного результуючого Y при відносно однакових експериментальних умовах. Тому слід враховувати цей фактор.

Оскільки величина Y залежить від початкової концентрації домішки, то для оціночного порівняння було перераховано, який би був енергетичний вихід Y^* при однаковій початковій концентрації ($C = 50$ мг/л) у всіх випадках. Для цього була знайдена величина Y , коли реальна концентрація (використана в конкретній роботі) відмінна від 50 мг/л (колонка Y^*). Підставою для такого перерахунку було те, що швидкість розкладання домішки з рівняння хімічної кінетики пропорційна її концентрації:

$$dC/dt = -k_p C C_0, \quad (1.11)$$

де C – концентрація домішки; k_p – константа швидкості реакції, яка залежить від виду домішки та окисного потенціалу окиснювачів (OH , O_3 , H_2O_2 , ...); t – час; C_0 – концентрація окиснювача.

Як видно з рівняння (1.11), швидкість зменшення концентрації домішки лінійно залежить від її початкової концентрації і є одним з елементів у розрахунку енергетичного виходу Y^* :

$$Y = \Delta C / \Delta W, \quad (1.12)$$

де ΔC – зменшення концентрації домішки; ΔW – затрачена на це енергія.

На основі рівнянь (1.11), (1.12) був проведений перерахунок енергетичних виходів Y , що були отримані в роботах при різних початкових концентраціях C_0 , на виходи Y^* при $C_0 = 50$ мг/л (таблиця 1.1). Інакше кажучи, оціночно можна стверджувати: у скільки разів реально використана в експериментах концентрація домішки відрізняється від умовної ($C^* = 50$ мг/л), у стільки разів Y^* будуть вищі (чи нижчі) представлених в оглядах.

На підставі аналізу даних, показаних у таблиці 1.1, можна зробити ряд висновків. По-перше, обробку води доцільно вести в газовому середовищі на межі розділу фаз «газ-рідина». Це, наприклад, доводить порівняння імпульсного коронного розряду над водою з імпульсним коронним розрядом у воді. При однаковому ступені розкладання й однаковій початковій концентрації забруднювача в першому випадку Y в 60 разів вищий. Воду в зону обробки доцільно подавати у вигляді крапель, бо це збільшує площу контакту розряду з водою. Це підтверджує порівняння імпульсного бар'єрного розряду на розпилену воду і імпульсного бар'єрного розряду на плівку води (Y в першому випадку в 2 рази вищий). Барботування повітря при імпульсному коронному розряді у воді, а як наслідок збільшення площі контакту окиснювачів з водою і збільшення кількості окиснювачів, не істотно підвищує енергоефективність у цілому. На підставі цього встановлено, що ефективність обробки відносно середовища дії плазми розташовується в такому порядку (від найбільш до найменш ефективної): розряди на воду в краплинному стані → розряди на поверхню води → розряди у воді.

Жевріючі розряди, як видно з таблиці 1.1, є малоефективні. Їхні енергетичні виходи не перевищують 1 г/кВт·год. Це пояснюється тим, що процес

обробки переважним чином відбувається внаслідок УФ-опромінення. Те саме стосовно ефективності можна сказати про радіочастотний, мікрохвильовий та діафрагмовий розряди. Вони не є конкурентно-спроможними при промисловому використанні.

Крім того, як видно з таблиці 1.1, найефективнішими розрядами є коронний, бар'єрний, а також розряди в газових бульбах у воді. Причому використання імпульсної напруги підвищує енергоефективність у сотні разів (залежно від виду розряду).

Для більш конкретного порівняння бар'єрних та коронних розрядів їх енергоефективність представлено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Вид розряду	Середовище розряду	C, мг/л	Забруднювач	Ступінь розкладання, η , %	Y, г/кВт·год	Джерело
1. ІКР	На поверхню води	10	Метиленова синь	90	4,6	[22]
		40	Метилоранж	93	0,7	[22]
2. ІБР	На поверхню води	10	Метиленова синь	94	4,8	[24]
		50	Метиленова синь	78	35	[24]
		40	Метилоранж	98	20	[24]

У цій таблиці зібрано енергетичні виходи при використанні ІКР та ІБР при початкових концентраціях забруднювача 10, 40, 50 мг/л та домішками метилоранжу та метиленової синьої. Як видно з таблиці, при обробці розчину з концентрацією метиленової сині 10 мг/л енергоефективність ІКР та ІБР практично однакова – 4,6 та 4,8 г/кВт·год відповідно за близького ступеня розкладання – 90 % (ІКР) та 94% (ІБР). Якщо ж порівняти експериментальні дані з $C = 40$ мг/л, то при розкладанні 98 % метилоранжу імпульсним бар'єрним розрядом енергетичний вихід буде в 28 разів вищий, ніж при розкладанні 93 % метилоранжу імпульсним коронним розрядом. На підставі цього можна стверджувати, що ІБР є значно ефективнішим, ніж ІКР для обробки води. Такий

результат можна пояснити насамперед відмінністю в фізичному характері розряду. ІБР характеризується просторово одноріднішим електричним полем та набагато вищою кількістю струмопровідних каналів на 1 см^2 розрядного проміжку. Також при ІБР набагато вища середня напруженість електричного поля в міжелектродному проміжку. Тобто окислювачі генеруються не в окремій зоні, як у випадку ІКР (біля коронуючого електроду), а в усьому проміжку. Ця сукупність факторів у цілому дає перевагу ІБР при його дії на поверхню води над усіма іншими розрядами.

Як відомо з аналізу літературних джерел, електророзрядну технологію на основі ІБР переважно застосовували коли оброблюваний розчин рухався у вигляді плівки, наприклад як в роботах [25, 26, 27]. Існує також обмежена кількість дослідження, при яких розчин рухався у вигляді крапель, наприклад [28, 29]. Одним з недоліків розрядних реакторів такого типу є мінімальний час знаходження крапель в міжелектродному проміжку і, як наслідок, мала кількість поглинутих окиснювачів. Також відомо, що при умові якщо в міжелектродному проміжку присутнє струмопровідне включення сферичної форми (в данному випадку краплі) з відносною діелектричною проникністю ϵ вище ніж ϵ оточуючого газу, то на її ближніх до електродів поверхнях в декілька разів підсилюється електричне поле, що призводить до ефективнішого перебігу плазмохімічних реакцій. При цьому не вивчено вплив сукупності крапель, які одночасно знаходяться в міжелектродному проміжку і наявності плівки води на електродах на розподіл електричного поля, а також вплив на енергоефективність в цілому використання суцільних, суттєво більших по відношенню до діаметру крапель електродів.

Висновки до розділу 1

Аналіз літературних джерел свідчить, що для розкладання стійких органічних забруднювачів у воді перспективними при промисловому використанні є розвинені окисні технології (AOT's).

1. Серед усіх видів AOT's найбільш конкурентоздатними є електророзрядні технології на основі імпульсних коронних та бар'єрних розрядів. Експериментальні результати свідчать, що імпульсні бар'єрні розряди є значно ефективніші для обробки води. Тому імпульсний бар'єрний розряд у водоповітряних сумішах був обраний об'єктом досліджень, а також визначення впливу сукупності факторів, які впливають на енергоефективність електророзрядної обробки води на основі цього розряду.

2. Одним з факторів, що стримує використання імпульсних бар'єрних розрядів для обробки і подальшого очищення вод у промислових масштабах є відносно низька продуктивність цих процесів. Тому визначення впливу сукупності факторів, які впливають на енергоефективність і продуктивність електророзрядної обробки води на основі цього розряду є задачами наступних розділів.

Посилання: [1-29] див. список використаних джерел стор. 134 - 142.

РОЗДІЛ 2

ІМПУЛЬСНИЙ БАР'ЄРНИЙ РОЗРЯД ЗА НАЯВНОСТІ ВОДИ В РОЗРЯДНОМУ ПРОМІЖКУ

Під бар'єрним розрядом (БР) розуміють електричний розряд, який виникає в газі під дією прикладеної до електродів напруги, при цьому хоча б один з них має бути покритий діелектриком. Результати аналізу типових осцилограм розрядного струму дають зрозуміти, що розряд при прикладеній змінній напрузі виникає періодично (два рази за період), причому його поява пов'язана з досягненням певного значення живлячої напруги, а згасання відповідає моменту, коли живляча напруга проходить через екстремум [30]. Переніс заряду в БР відбувається в каналах окремих мікророзрядів, рівномірно розподілених по всій площі електродів. Поява всієї сукупності мікророзрядів відбувається практично одночасно (проміжок часу між окремими мікророзрядами не перевищує 10 нс), а часовий інтервал між окремими серіями мікророзрядів наближується до мілісекунд при частоті живлячої напруги 50 Гц.

Після завершення переносу заряду в каналах мікророзряду напруга на розрядному проміжку падає за рахунок осівших на діелектрику зарядів і досягає величини напруги згасання $U_{згас}$ [30]. За рахунок зовнішнього джерела напруга на розрядному проміжку зростає і знову досягає напруги проббою. Виникає нова серія мікророзрядів. Цей процес продовжується поки зростає напруга джерела живлення. При прикладенні до БР знакоперемінної напруги весь цей процес відновлюється в другому півперіоді.

Хоча бар'єрний розряд завдяки наявності діелектрика відрізняється від розрядів з металевими електродами, тим не менш в обох випадках в динаміці зміни розподілення локальної напруженості електричного поля і концентрацій заряджених частинок в розрядному проміжку є багато спільного. Зокрема, лавино-стрімерний перехід в обох випадках проходить однаково. Дійсно, в [30] на основі аналізу досліджень показано, що максимальне значення струму в одному мікророзряді бар'єрного розряду відповідає наявності 10^9 - 10^{10} електронів в каналі.

А критерієм лавино-стримерного переходу є існування критичної кількості електронів в лавині $n_{кр} \sim 10^8$. Однак на відміну від розряду з електропровідними електродами перенос заряду між електродами в БР знижує напруженість електричного поля за рахунок накопичених зарядів на діелектричному бар'єрі, внаслідок чого утворюється електричне поле, що направлене проти зовнішнього поля. Це призводить до зниження результуючого електричного поля в газовому проміжку. Для того, щоб зменшити ефект від протидії поля через накопичений на бар'єрі заряд, треба, щоб тривалість фронту імпульса напруги не перевищувала час, що потрібен лавині (10 - 30 нс) для перетинання розрядного проміжку. Тому, для створення високої напруженості електричного поля, яка впливає на ефективність генерації окиснювачів необхідно забезпечити різке зростання напруги за час менший ніж ~ 30 нс. Слід також згадати, що таких тривалостей фронту імпульсу можна досягати при використанні джерела живлення змінного струму з частотою 10-100 МГц. Однак, як згадувалося в розділі 1, це призвело б до різкого зниження ефективності розряду через значне підвищення температури в розрядному проміжку. Зважаючи на це, а також враховуючи фактор зарядження бар'єру, який унеможлиблює створення сильного електричного поля, використовувати високочастотний БР для обробки води немає сенсу.

2.1 Особливості імпульсного бар'єрного розряду

Результати досліджень ефективності генерації окислювальних частинок в бар'єрному розряді, завдяки яким відбувається процес обробки, а згодом і очищення води, говорять про те, що існує залежність кількості цих окиснювачів від об'ємної густини енергії в газі [30]. Тобто, чим вище значення вкладеної енергії, тим більша концентрація окиснювачів. Однак існує межа густини енергії, при якій швидкість утворення окиснювачів в розряді стає меншою швидкості їх розпаду. Імпульсний бар'єрний розряд характеризується суттєво вищою густиною струму (одиниці А/см²) та енергією електронів по відношенню до традиційних БР і відповідно вищою величиною енергії, вкладеної в одиницю об'єму газу. Це досягається за рахунок сильних електричних полів в газі, котрі в кілька разів

перевищують поля, які необхідно створити для генерації БР. Окрім цього, внаслідок відносно тривалої паузи без струму між імпульсами зменшуються непродуктивні витрати енергії і за рахунок чого температура газу не досягає критичних величин для існування хімічно активних частинок та перебігу плазмо-хімічних реакцій.

Як було зазначено у введенні до розділу 2, створення сильного електричного поля (десятки кВ/см) в БР змінного струму є неможливим оскільки швидкість зростання падіння напруги на бар'єрі обмежується зростанням накопиченням на діелектричному бар'єрі об'ємного заряду, що призводить до зменшення ефективної напруги на розрядному проміжку. Намагання збільшити величину електричного поля призводить до зростання електричного потенціалу на бар'єрі. Як наслідок, знову необхідно збільшувати напругу. Таким чином, бар'єрний розряд змінного струму характеризується невиправданим збільшенням напруги живлення, а поєднуючи цю вимогу з надвисокою величиною частоти джерела живлення стає зрозумілим твердження про невисоку ефективність такого типу бар'єрного розряду і складність реалізації таких джерел живлення.

В ІБР ж створення таких електричних полів є можливим, при цьому частота слідування імпульсів може бути в межах 50-500 Гц і на неї не впливає перегрів газу. Створення сильних електричних полів можливе завдяки крутим фронтам наростання імпульсів напруги, що накладає специфічні умови для створення джерела живлення. В роботі [31] авторами було показано, що залежність розвитку іонізаційних хвиль від швидкості наростання напруги живлення пояснюється тим, що при досить високій швидкості росту напруженості електричного поля навіть в розрядному проміжку малої величини (~ 1 мм) критична густина електронів в лавині, яка викликає лавино-стрімерний перехід, може бути досягнута раніше, ніж перша лавина наблизиться до аноду.

Тому для обробки води за допомогою електророзрядних технологій доцільно використовувати саме імпульсні БР через можливість створення сильного електричного поля в розрядному проміжку за допомогою джерел живлення.

2.2 Імпульсний бар'єрний розряд за наявності води в розрядному проміжку

Враховуючи, що імпульсний бар'єрний розряд застосовується для обробки води, то доцільно визначити в якій мірі наявність води в між електродній зоні впливає на електрофізичні параметри розряду. Однак, зважаючи на те, що для обробки води більш важливим є розподіл напруженості електричного поля в газовому проміжку при наявності в ньому води було зосереджено увагу саме на ньому. Моделювання електричного поля БР при наявності крапель води було проведено групою вчених [32], але отримані висновки охоплюють досить вузький перелік закономірностей, однією з яких є вплив краплі води на розподіл електричного поля в газовому проміжку, який, однак, не виражений чисельно. При моделюванні використовувалася модель електродної системи, яка при практичному використанні, на мою думку, є малоефективною і не відображає вплив сукупності крапель на електричне поле (в роботі представлено розподіл ліній напруженості електричного поля при наявності однієї краплі води). Також при дослідженнях не ставилась мета виявлення впливу наявності плівки води на електродах, зміни питомої електропровідності води, що в свою чергу також може змінювати характер розподілу напруженості в газовому проміжку. Тому було проведено дослідження впливу крапель води на електричне поле з урахуванням наявності ансамблю крапель і плівки води на електродах.

2.2.1 Розподіл електричного поля імпульсного бар'єрного розряду при наявності крапель та плівки води в розрядному проміжку

Моделювання електромагнітних процесів проводилось із застосуванням геометрії експериментальної електродної системи, що в подальшому дозволить провести адекватне порівняння експериментальних і розрахункових досліджень. Конструкція експериментальної електродної системи наведено на рис.2.1.

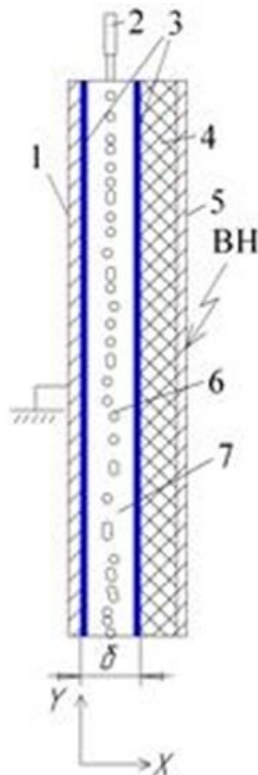


Рис. 2.1 Конструкція експериментальної електродної системи

Газовий проміжок 7 електродної системи утворюється паралельними металевою 1 та склотекстолітовою 4 пластинами розташованими на відстані $\delta = 3.5$ мм, що мають висоту 100мм та ширину 300мм. Така величина δ є характерною при обробці води в плівковому [33, 34] чи крапельному [35] стані, бо при $\delta < 2,5$ мм існує можливість перемикання газового проміжку 7 водяними містками, а при $\delta > 4$ мм для створення ІБР з інтенсивною іонізацією газу в ньому потрібні занадто високі напруги (понад 30 кВ), що з точки зору енергозбереження та ускладнення високовольтного джерела живлення є небажаним. Пластина 4, що виконує роль діелектричного бар'єру, має товщину 2мм, відносну діелектричну проникність 4,5 і питому електропровідність $1 \cdot 10^{-13}$ См/см. З її зовнішньої сторони щільно закріплено металевий електрод 5, на який подаються імпульси високої напруги (ВН). Вода в повітряний проміжок вводиться через керамічні трубки 2, що мають внутрішній діаметр 0,6мм. Відстань між осями цих трубок становить 3,5мм.

Дослідження показали, що вода при її тиску на вході у трубки 200 Па витікає з них суцільними цівками діаметром 0,6 мм та довжиною ≈ 30 мм, які потім перетворюються на краплі з характерним діаметром 1мм. Вони летять вниз зі швидкістю ≈ 2 м/с при відстані між ними $\approx 2,5$ мм. Під час руху частина крапель попадає на стінки газового проміжку, які є гідрофобними. Щоб запобігти утворенню на них великих крапель та виникненню водяних містків, які можуть перемикати проміжок, внутрішні поверхні електрода та бар'єра вкриті тонким ($\approx 0,1$ мм) шаром бавовняної тканини. Завдяки цьому по стінкам газового проміжку вода стікає плівками 3, які в нижній частині електродної системи мають товщину $\sim 0,15$ мм. Параметри руху крапель визначалися на основі аналізу фотознімків.

Висока напруга підводиться від високовольтного джерела живлення, що забезпечує уніполярні імпульси, фронт та тривалість яких становить біля 40 та 80 нс відповідно. До складу джерела входить магнітний ключ, який відразу після проходження імпульсу прямого струму за час ≈ 40 нс розряджає ємність діелектричного бар'єра. Внаслідок цього напруга на електродній системі зменшується до нуля і упродовж всього часу між імпульсами (~ 10 мс) відсутня. Тому при розрахунках кожен імпульс напруги розглядався як одиничний.

Через співрозмірність постійної часу перехідного процесу встановлення електричного поля всередині краплі ($\tau \sim \varepsilon/\sigma$) і довжини імпульсу, коректний підхід до моделювання потребує врахування перехідного процесу [36]. Разом з цим, оскільки водяна крапля знаходиться в оточуючому середовищі, електрофізичні властивості якого значно відрізняються від властивостей води, розподіл електричного поля по поверхні краплі для граничних випадків питомої електропровідності дистильованої і морської води незначною мірою відрізняються. Тобто для оцінки величини електричного поля в системі, що розглядається, достатньо обмежитись випадком розгляду розподілу поля в стаціонарному режимі, обравши характерну частоту процесу.

Моделювання електричного поля при поданні імпульсу напруги на електродну систему (ЕС), рис.2.1., проводилось з використанням програми FEMM методом скінчених елементів на основі рішення рівняння

$$-(\sigma + j\omega\varepsilon)\nabla^2\varphi = 0, \quad (2.1)$$

в якому σ, ε – відповідно питома електропровідність та діелектрична проникність середовища, $\omega = 2\pi f$ – обертова частота, φ – електричний потенціал.

Імпульс напруги, що розглядається наближається за формою до позитивної півхвилі синусоїди з частотою $f = 1/(2t_i)$, де t_i – тривалість імпульсу. Тому обертова частота ω в виразі (2.1) приймалась рівній величині $\omega = \pi/t_i$. Оскільки при експериментальних дослідженнях в цій роботі характерною величиною було $t_i \sim 70$ нс, розрахунки проводилися при частоті $f = 7,14$ МГц. У роботі [37] показано, що при такій заміні узгоджуються теоретичні і експериментальні результати дослідження імпульсних електромагнітних процесів.

Розрахунки електричного поля виконані в двовимірній постанові в припущенні нескінченно великих (по висоті та ширині) електродів з заміною реального імпульсу напруги $u(t)$ (t - час) близькою по формі половиною синусоїди $U_m \sin \omega t$ ($0 \leq t \leq 0,5/f$, U_m – амплітуда напруги, частота $f = 7,14$ МГц). При моделюванні досліджувались впливи на напруженість електричного поля в ЕС полярності імпульсу напруги, питомої електропровідності води σ , яка змінювалася в межах від $2 \cdot 10^{-6}$ См/см (дистильована вода) до $1 \cdot 10^{-2}$ См/см (морська вода), діаметра крапель $d_k = 0,5$ – $1,5$ мм та відстані від поверхонь сусідніх крапель $s = 0,5$ – 4 мм. Через те, що за час дії імпульсу напруги краплі проходили вельми малий шлях ($\sim 0,1$ мкм) при моделюванні вони вважались нерухомими. Приймалось також, що всі краплі розташовані по центру газового проміжку і мають сферичну форму. Розрахунки велися при амплітуді імпульсу $U_m = 3$ кВ, при якій іонізація повітря відсутня, тому його питома електропровідність вважалась рівною нулю. Спочатку було виконане моделювання в припущенні, що в проміжку знаходиться тільки одна крапля, а потім з урахуванням впливу сусідніх крапель.

Розподіли напруженості електричного поля $E(x)$, крива 1, та потенціалу $\varphi(x)$, крива 2, між електродами при знаходженні в газовому проміжку однієї краплі водопровідної води ($\sigma = 2 \cdot 10^{-4}$ См/см) діаметром 1 мм в момент, коли імпульс напруги досягає амплітудного значення показані на рис. 2.2.

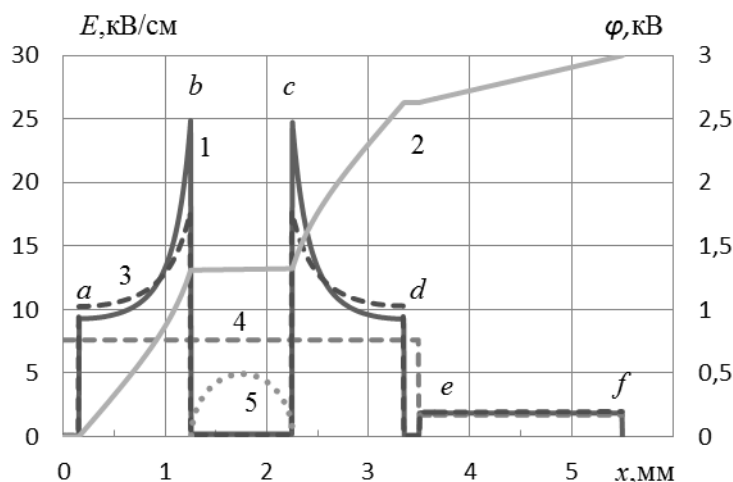


Рис. 2.2 Розподіли напруженості електричного поля $E(x)$ та потенціалу $\varphi(x)$ в газовому проміжку електродної системи

Вісь Ox проходить через центр краплі, відлік координати x від заземленого електрода. Верхня половина контуру краплі умовно представлена пунктиром 5. Як видно з рисунку, величини E в обох плівках води та краплі вельми малі ($< 0,1$ кВ/см) і при масштабі рис.2.2 вони нібито лежать на осі Ox , але на межах «плівка-повітря» та «повітря-крапля» (точки a , b , c , d) відбуваються стрибки напруженості поля відповідно на $\approx 2-3$ порядки (до 9 та 25 кВ/см). При цьому на поверхні краплі напруженість електричного поля майже утрое вище, ніж на поверхні плівки води. По товщині діелектричного бар'єру (точки e , f) напруженість практично незмінна ($\approx 0,25$ кВ/см) і на порядок менше тієї, що в газі. Зміна потенціалу $\varphi(x)$ по довжині проміжку (здовж осі Ox) свідчить, що в плівках води та краплі практично відсутнє падіння напруги. В основному воно припадає на повітряні проміжки ($\approx 90\%$) та в деякій мірі на бар'єр ($\approx 10\%$).

Для порівняння на рис.2.2 також наведені розподіли $E(x)$ для випадків, коли в проміжку знаходиться суцільна цівка води діаметром 1мм (пунктирна лінія 3) або вода відсутня (пунктир 4). Перехід від крапель до цівки якісно не змінює розподіл електричного поля в проміжку, але зменшує його на поверхні цівки на $\approx 30\%$. Тому обробку води доцільно вести саме в крапельному стані. За відсутності в проміжку води поле в ньому однорідне і значно (до 3 разів) менше того, що існує на поверхні краплі. Моделювання електричного поля також показало, що зміни питомої електропровідності води та полярності імпульсу практично ($< 1\%$) не впливають на розподіли $E(x)$ та $\phi(x)$. При цьому самі величини E , ϕ лінійно залежать від значень U_m (без урахування іонізації газу).

На рис.2.2 показано, що в крайових точках краплі по горизонтальній осі (точки в та с) напруженість електричного поля в газовому проміжку найбільша. Але, якщо рухатися по зовнішньому контуру вертикального перерізу краплі від т. б до т. с (зверху чи знизу) величина E на поверхні краплі змінюється. На рис. 2.3 представлена залежність $E(l)$, в якій l – криволінійна координата, що відраховується від точки б по зовнішній лінії перерізу краплі в площині xOy ($d_k = 1,5$ мм). Як видно з рисунку, при координаті $l = 0,78$ мм, якій відповідає точка перетину вертикальної осі симетрії краплі з контуром перерізу, величина напруженості поля наближується до мінімального значення, а потім знову зростає до максимуму. Моделювання показало, що майже впродовж всієї довжини l вектор напруженості електричного поля має фактично тільки нормальну до поверхні краплі складову. Лише на невеликій ділянці $l = 0,76\text{--}0,80$ мм (зверху та знизу краплі та в найбільш віддалених від стінок проміжку областях на горизонтальній площі перерізу) існує тангенціальна складова на рівні $\sim 0,1$ кВ/см, яка перевищує нормальну.

Залежність максимального значення напруженості електричного поля на поверхні крапель E_m від їх діаметру наведено на рис.2.4. Вона свідчить про те, що зі збільшенням d_k величини E_m в деякій мірі ($\sim 10\%$) зростають. Це можна пояснити тим, що збільшення d_k зменшує сумарну довжину газового проміжку, на

яку припадає основна частина напруги U_m , внаслідок чого напруженість E_m , яка пропорційна U_m/d_k , зростає.

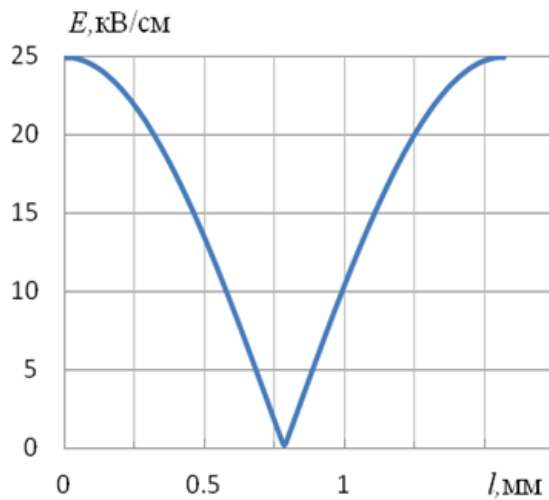


Рис. 2.3 Залежність напруженості електричного поля E від l

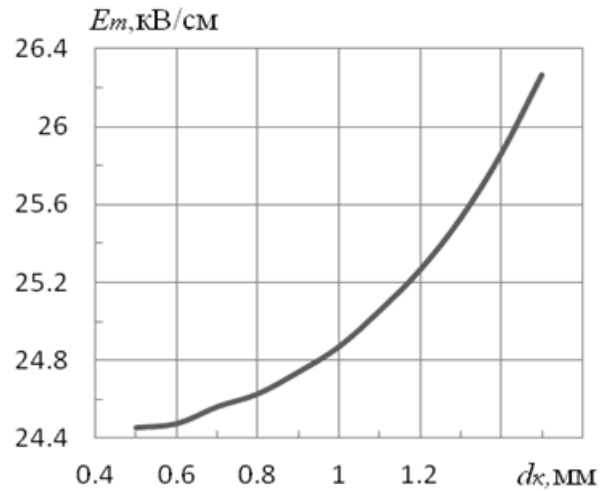


Рис. 2.4 Залежність напруженості електричного поля E від діаметра краплі d_k

Наявність сусідніх крапель знижує величину E_m . Це видно з рис. 2.5, ($d_k = 1 \text{ мм}$) на якому крива 1 показує залежність E_m від відстані $s = 0,5\text{--}4 \text{ мм}$ між найближчими точками на поверхнях (по вертикалі) сусідніх крапель. Пунктир 2 відповідає значенню E_m для випадку однієї краплі того ж діаметру 1 мм . Найбільш помітний вплив сусідніх крапель (до 10%) тоді, коли $s < 1,5 \text{ мм}$. При $s > 3 \text{ мм}$ він складає лише $\approx 0,5\%$. Таким чином залежність $E_m(s)$ також дає підстави вважати, що краплі, утворювані сусідніми соплами, які розташовані на відстані $3,5 \text{ мм}$ одне від одного, можуть мало впливати на величину E_m .

Розподіл напруженості електричного поля $E(y)$ вздовж вертикальної осі y (відлік координати y починається від найвищої точки на поверхні краплі) для випадків $s = 2,0; 2,8$ та $4,0 \text{ мм}$ показано на рис. 2.6 відповідно кривими 1–3. Вони свідчать, що посередині між краплями поле досягає максимуму E_{m1} . Значення напруженості E_{m1} зростають зі збільшенням відстані між краплями. В той же час вони залишаються в $\approx 2,5$ рази меншими ніж величин E_m (для однакових значень

s). Протяжність зони, в якій напруженість поля $E \approx E_{m1}$, тим більша, чим більша відстань між краплями.

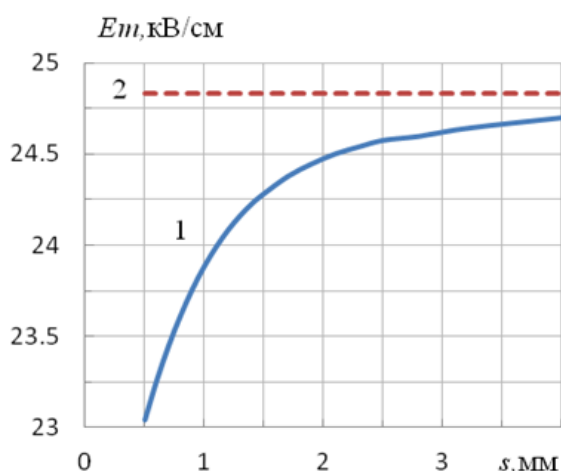


Рис. 2.5 Залежність напруженості електричного поля E від відстані між найближчими точками (по вертикалі) на поверхнях сусідніх крапель s

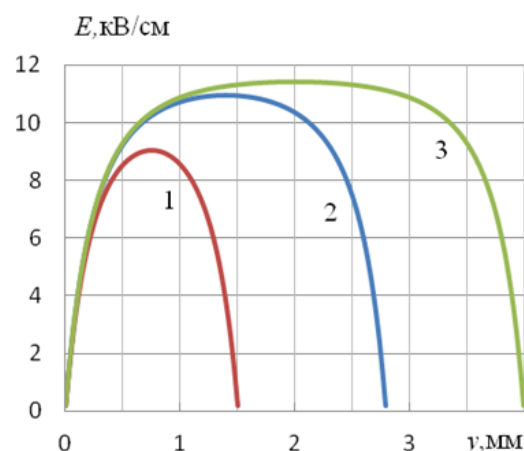


Рис. 2.6 Розподіли напруженості електричного поля E вздовж вертикальної осі y (відлік координати y починається від найвищої точки на поверхні краплі) для випадків $s = 2,0$; 2,8 та 4,0 мм

Таким чином, наявність крапель води суттєво підвищує напруженість електричного поля на їх наближених до електродів поверхнях, а присутність водяної плівки на електродах не має негативного впливу на розподіл напруженості електричного поля.

2.3 Створення просторово однорідного імпульсного бар'єрного розряду при наявності води в розрядному проміжку

Імпульсний бар'єрний розряд може мати просторово неоднорідну (ниткоподібну) та однорідну (дифузну) форми. Особливістю ниткоподібної форми імпульсного бар'єрного розряду є зосередження енергії в локалізованих каналах

(«нитках»), ймовірною причиною утворення яких є «стікання» заряджених частинок в локальні зони і подальше утворення лавин з переходом в наступні процеси. Через нерівномірний розподіл енергії в області ниткоподібних формувань різко підвищується температура і відбувається нагрів газу, що, по-перше, призводить до непродуктивних втрат енергії, а також вкрай негативно впливає на генерацію вищезгаданих окислювальних частинок, які є основними руйнівниками забруднень органічного складу. Однорідна форма ІБР характеризується суттєво рівномірнішим розподілом електричного поля в плазмовій зоні при відсутності «ниток». Тому можна стверджувати, що однорідний імпульсний бар'єрний розряд (ОІБР) буде ефективніший при обробці води ніж неоднорідний. Із відомих досліджень ІБР на поверхню води не зовсім зрозуміло яку форму (ниткоподібну чи однорідну) в них він мав. Взагалі створення ОІБР на поверхню води в атмосферному повітрі може складати певну проблему через коливання поверхні рідини під дією імпульсів напруги [38], різке підсилення напруженості електричного поля на краях крапель води та велику кількість елементарних реакцій з участю метастабільних молекул N_2 та пари води [39] тощо. Тому доцільно дослідити можливість створення ОІБР при наявності в міжелектродному проміжку води в крапельно-плівковому стані, а також виявити фактори, що впливають на однорідність розряду.

2.3.1 Створення однорідного імпульсного бар'єрного розряду при наявності плівки води на електродах

В роботі [40] приведені експериментальні дослідження, що стосуються виявлення можливості створення ОІБР на поверхню води в атмосферному повітрі, а також умов його існування. В цілому ж автори роблять висновок, що в повітрі атмосферного тиску при фронтах імпульсів напруги ~ 15 нс та амплітудних значеннях електричного поля в газі понад 75 кВ/см можливе існування однорідного імпульсного бар'єрного розряду на поверхню плівки води при величині газового проміжку 1 – 4 мм.

Експериментальні результати в згаданій роботі показали, що в цілому перехід в неоднорідний імпульсний бар'єрний розряд (НІБР) при наявності плівки води залежить від частоти повторення імпульсів f , величини газового проміжку δ , часу дії ІБР τ та товщини плівки води δ_6 . Перехід розряду з однорідної в неоднорідну форму при зростанні частоти f автори пов'язують з тим, що зменшення паузи між імпульсами струму приводить до зменшення нейтралізації можливих залишків поверхневих зарядів на бар'єрі, які сприяють неоднорідній формі ОІБР. Таким чином, зростання частоти, з одного боку, покращує умови для існування ОІБР за рахунок залишкової іонізації повітря, а, з другого, сприяє збільшенню залишкового заряду на бар'єрі а також виникненню неоднорідності густини повітря в газовому проміжку, що викликає перехід в НІБР [40].

Відомо, що чим менша величина розрядного проміжку тим кращі умови для існування ОІБР. Однак при досить малих проміжках $\delta \leq 2-3$ мм можливе їх перемикання стійкими стовпчиками води, що призводить до непродуктивного використання енергії. На зміну форми ІБР може також впливати товщина плівки води [40]. В цій роботі показано, що при величинах $\delta_2 \sim 10$ мкм вже при $f \sim 100$ Гц в розряді з'являються ниткоподібні утворення. Їх формування автори пояснюють наявністю над поверхнею води мікровиступів внаслідок шорсткості паперу. Зі зростанням довжини газового проміжку у межах 1-4 мм гранична частота повторення імпульсів, при якій розряд залишається однорідним, зменшується від ~ 500 до ~ 50 Гц. Гранична частота також зменшується зі збільшенням часу дії розряду, який зі зростанням частоти повторення імпульсів та величини газового проміжку складає десятків секунд. В цілому ж, можна стверджувати, що створення однорідного імпульсного бар'єрного розряду при наявності плівок води є можливим.

2.3.2 Однорідний імпульсний бар'єрний розряд при плівково-крапельному русі води

Одним із висновків в розділі 1 було ствердження, що обробку води доцільно проводити у крапельному стані. Це накладає обмеження в розташуванні електродної системи, а саме її вертикальному розміщенні. Як наслідок існують певні складнощі для підтримання однорідної форми ІБР. Плазма ІБР є неізотермічною, однак навіть при умові однорідності розряду, на відміну від неоднорідної форми коли відбувається різке підвищення температури плазми в локальних зонах, при тривалій роботі підвищення температури має негативний вплив з подальшим утворенням «ниток». На відміну від горизонтального розміщення електродної системи при вертикальному розміщенні відбувається конвективний виніс тепла догори, що затримує охолодження газу природнім шляхом. Тому доцільно дослідити фактори, що дадуть можливість створити і підтримувати ОІБР. Варто зазначити, що електричні показники та параметри електричного поля в електродній системі мають бути такими, які необхідні для ефективної обробки води в краплинно-плівковому стані, а саме: напруженість електричного поля – десятки кВ/см; густина струму – одиниці А/см².

Дослідження проводилися з електродною системою, побудова якої схематично показана на рис. 2.7. ІБР проходив у повітряному проміжку 8, через який рухалася вода. Проміжок утворювався паралельно розташованими алюмінієвою 1 та склотекстолітовою 5 пластинами. Остання мала товщину 2 мм і виконувала роль діелектричного бар'єра. З зовнішнього боку цієї пластини був щільно приклеєний електрод 6, розміри якого показані на рис. 2.7. На цей електрод подавалася висока напруга (ВН). Площа електрода S становила 18 см², відносна діелектрична проникність та ємність бар'єра 5 – відповідно 4,2 та 50 пФ. Відстань δ між пластинами 1 та 5 задавалася чотирма уставками 4, які були розташовані по кутах електродної системи і мали товщину 3,5 мм. Така величина δ була вибрана з тих міркувань, що обробка води в плівковому стані ІБР, як правило, ведеться за величин газового проміжку 3–4 мм.

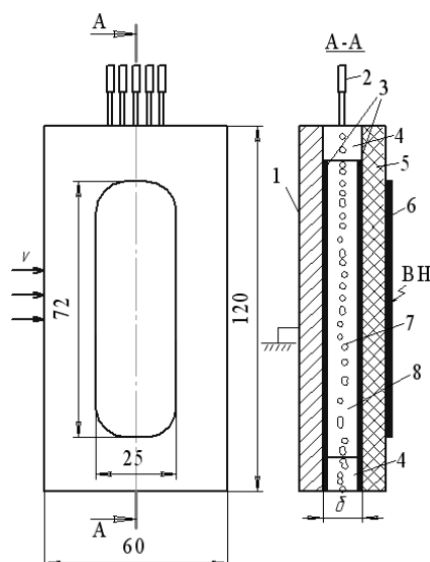


Рис. 2.7 Конструкція електродної системи

Вода у повітряний проміжок вводилася через п'ять керамічних трубок 2, які мали довжину 6 мм і внутрішній діаметр 0,6 мм. Відстань між осями трубок становила 3,5 мм, а від їхніх нижніх кінців до верхнього зрізу електродної системи – 15 мм. Тиск води на вході у трубки складав ≈ 200 Па. За цих умов вода витікала з трубок суцільними цівками діаметром $\approx 0,6$ мм та довжиною ≈ 20 мм, котрі в подальшому перетворювалися в краплі води 7 з характерними діаметрами 1 мм, які рухалися вниз зі швидкістю ~ 1 м/с. Загальні витрати води (на всі трубки) складали 150 мл/хв. Під час руху частина крапель потрапляла на стінки газового проміжку, які є гідрофобними. Щоб запобігти утворенню на них великих крапель та перемиканню проміжку між ними, внутрішні поверхні електрода 1 та бар'єра 5 вкриті тонким ($\sim 0,15$ мм) шаром бавовняної тканини, завдяки чому вздовж їхньої поверхні вода стікає просторово однорідною плівкою 3 товщиною близько 0,1 мм. В електродній системі також передбачалася можливість дослідження впливу на характер ІБР поперечної продувки повітрям газового проміжку зі швидкістю v (рис. 6). Параметри руху крапель води знаходилися на основі аналізу фотознімків, виконаних камерою Cannon A630. Таким саме чином визначалася однорідність ІБР. Фотозйомка розряду проводилася за максимальної чутливості камери ISO 800 та такому допустимо малому часі експозиції τ , щоб

отримати якісні знімки, які можна було б однозначно інтерпретувати. Як правило, це можна було зробити в темній кімнаті, коли за час τ інтегрувалося випромінювання кількох (1 – 4) десятків ІБР. При збільшенні цього числа до сотень через велику інтегральну інтенсивність свічення не завжди можна було однозначно ідентифікувати форму розряду. Два крайні види розряду (однорідний та неоднорідний) легко розпізнавалися неозброєним оком.

У роботі використовувалося джерело живлення, яке забезпечувало уніполярні імпульси напруги з амплітудою до 30 кВ тривалістю порядку 100 нс та фронтом ≈ 35 нс. Осцилограми напруги і струму записувалися осцилографом TDS 1012, до якого були підключені датчики напруги P1015 та струму P6021. Ці прилади мають відповідно смуги пропускання 100, 60 та 100 МГц. При експериментальних дослідженнях в цій роботі характерна тривалість фронтів імпульсів напруги та струму становила ≈ 35 нс, що приблизно відповідає тривалості фронтів змінного струму з частотою 7,14 МГц. Ця частота на порядок нижча межі смуг пропускання осцилографа та датчиків напруги та струму. Тому можна вважати, що отримані в цій роботі результати осцилографічних вимірювань є достовірні.

Типові осцилограми напруги $u(t)$ та струму $i(t)$ ІБР через електродну систему показано на рис. 2.8 (частота повторення імпульсів $f=100$ Гц).

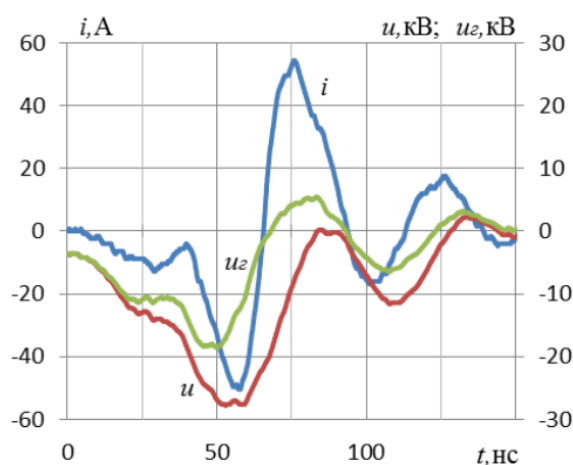


Рис. 2.8 Типові осцилограми напруги $u(t)$ та струму $i(t)$ ІБР через електродну систему

Як видно з рисунка, імпульс напруги, який має тривалість фронту ≈ 40 нс, досягає максимального значення $U_m = 27,6$ кВ, а імпульс струму складається із двох основних ділянок: прямого струму ($t = 0\text{--}65$ нс) з амплітудою $I_{m1} = 47$ А і зворотного ($t = 65\text{--}90$ нс) з амплітудою $I_{m2} = 52$ А, який обумовлений розрядженням ємності діелектричного бар'єра через магнітний ключ. На рис. 2.8 також показана зміна напруги на газовому проміжку у часі $u_c(t)$, що дорівнює різниці між напругами на електродній системі $u(t)$ та діелектричному бар'єрі $u_\delta(t)$, яка, в свою чергу, обчислювалася за методикою [41]. За цією самою методикою була підрахована енергія $W_c = 17$ мДж, що виділяється за час одного імпульсу ІБР у газовому проміжку.

Методика розрахунку полягає в тому, що спочатку визначалась зміна напруги в часі t на бар'єрах

$$u_\delta = C_\delta^{-1} \int_0^t i dt + u_0 \quad (2.2)$$

та газових проміжках

$$u_c = u - u_\delta. \quad (2.3)$$

Діелектричні бар'єри на електродах на момент кожного нового імпульсу струму завдяки підключенню магнітного ключа на виході генератора імпульсів повністю розряджені. Тому початкова напруга на бар'єрах $u_0 = 0$. Після цього за виразом

$$W_c = \int_0^\tau i u_c dt \quad (2.4)$$

знаходилась енергія, що виділялась в газових проміжках за час τ імпульсу. Повна енергія імпульсу W_i , що надходить до розрядної камери, (з урахуванням діелектричних втрат в бар'єрах та струму витоку у вологій електродній системі) знаходилася за загальноприйнятим виразом

$$W_i = \int_0^{\tau} i u dt \quad (2.5)$$

За амплітудного значення $u_c(t) = U_{cm} = 17,8$ кВ ($t = 47$ нс) напруженість електричного поля в газовому проміжку становить $E_{cm} = U_{cm}/\delta_1 = 59,3$ кВ/см, де $\delta_1 = 3$ мм – фактична довжина газового проміжку з урахування товщин тканини та водяної плівки на електроді та на бар’єрі. Для поля такої напруженості, яка удвічі більша за ту, що необхідна для початку інтенсивної іонізації повітря, середня енергія електронів $T_e = 3,7$ еВ, що перевищує порогове значення енергії, коли починаються плазмохімічні реакції. Усереднена за площею амплітудна густина струму в момент, коли $i(t) = I_{m1}$, складає $j_m = I_{m1}/S = 2,6$ А/см². При цьому середня концентрація електронів у газі становить $N_e = 8,5 \cdot 10^{11}$ см⁻³, яка є характерною для стримерів у разі БР в атмосферному повітрі. Значення N_e було визначено на основі методики, викладеної в [41], а саме шляхом використання формули для густини струму:

$$j = e \mu_e N_e E_g, \quad (2.6)$$

де j - густина струму (також $j = I_m/S$, де S – площа електродів), e – елементарний заряд ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), μ_e - рухливість електронів ($4 \cdot 10^2$ см²/(В·с)), E_g - напруженість електричного поля в газовому проміжку.

Енергія електронів була розрахована за наступним рівнянням:

$$\frac{kT_e}{e} = \frac{D_e}{\mu_e}, \quad (2.7)$$

де k – постійна Больцмана, D_e - коефіцієнт дифузії електронів.

Коли вода не надходить у повітряний проміжок, але його стінки вологі, параметри ІБР змінюються в незначній мірі: струм I_{m1} зростає на $\approx 5\%$, а напруга U_{m1} практично залишається тією самою. У випадку сухого проміжку ІБР стає

нестабільним, що, найбільш ймовірно, пов'язано з присутністю на діелектричному бар'єрі залишкового електричного заряду, який не встигає зменшитися до несуттєвої величини під час паузи між імпульсами струму.

Форма розряду залежить від частоти f та наявності краплинно-плівкового руху води в газовому проміжку. Зі зростанням f розряд стає неоднорідним. Максимальна для даних умов частота, при якій ІБР є однорідним, $f_m \approx 300$ Гц. Це підтверджує знімок, зображений на рис. 2.9а і зроблений за $f = 294$ Гц. У разі подальшого збільшення частоти в газовому проміжку починають виникати виразні ниткоподібні утворення, рис. 2.9b ($f = 500$ Гц). Особливо це помітно в середній частині проміжку. Але, якщо застосувати поперечну продувку повітрям зі швидкістю $v \sim 0,6$ м/с на вході в електродну систему, ІБР знову навіть за $f = 500$ Гц стає однорідним, рис. 2.9с.

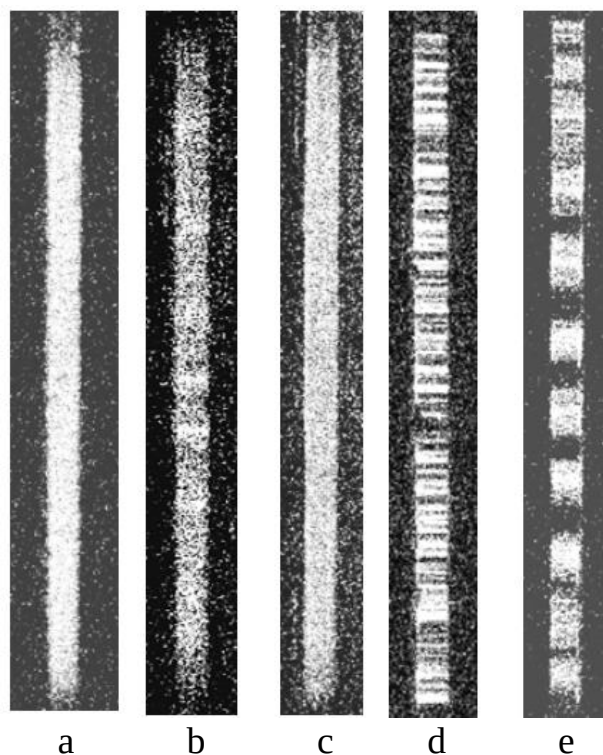


Рис. 2.9 Фотографії форми розряду в залежності від частоти і наявності в міжелектродному проміжку води (а - $f = 294$ Гц; б - $f = 500$ Гц; в - $f = 500$ Гц, $v \sim 0,6$ м/с; д, е - $f = 300, 500$ Гц, при відсутності води)

Вплив продувки розрядного проміжку, котра сприяє його охолодженню, вказує, що одним із ймовірних факторів, який спричиняє при підвищенні частоти перехід ІБР з однорідного в неоднорідний, є локальний нагрів газу в розрядному проміжку. Оціночні розрахунки показують, що за $f = 500$ Гц середня об'ємна густина енергії, яка виділяється в ньому, сягає значної величини (~ 1 Дж/см³), коли можливий суттєвий локальний нагрів газу (на десятки і навіть сотні градусів). За відсутності руху води в повітряному проміжку розряд має явно виражену неоднорідну форму, рис. 2.9d ($f = 300$ Гц), яка притаманна ІБР навіть за малих частот (~ 10 Гц), що видно неозброєним оком. При зростанні f понад 300 Гц утворюються локальні зони, в яких існує свічення, рис. 2.9e ($f = 500$ Гц). Ці зони за частоти понад ~ 400 Гц починають під час ІБР безперервно рухатися вгору зі швидкістю $\sim 0,2$ м/с. Можна припустити, що неоднорідність ІБР, коли немає руху води, пов'язана з відсутністю охолодження нею газового проміжку.

В цілому, експериментальним шляхом визначено умови, при яких ІБР має однорідну форму в розрядному проміжку з довжиною 3 мм і його електричні показники є достатніми для ефективної обробки води (амплітуда напруженості електричного поля в газовому проміжку ≈ 60 кВ/см, частота повторення імпульсів до 300 Гц, амплітудна густина струму – $2,6$ А/см², концентрація і середня енергія електронів відповідно – $8,5 \cdot 10^{11}$ см⁻³ та $3,7$ еВ), а саме:

1. Поверхні електродів мають бути вкриті плівкою води. У разі її відсутності розряд навіть за малої частоти (~ 10 Гц) є неоднорідним.
2. Рух через розрядний проміжок води в крапельному стані сприяє охолодженню газу, що, в свою чергу, дозволяє запобігти переходу ІБР в неоднорідну форму (до 300 Гц).
3. Граничну частоту переходу розряду в неоднорідний можна значно підвищити за рахунок поперечної продувки газового проміжку повітрям. Так, за швидкості повітря на вході в електродну систему $v \approx 0,6$ м/с гранична частота перевищує 500 Гц.

Оскільки вдалося досягти однорідності імпульсного бар'єрного розряду, то варто оцінити її вплив при безпосередній експериментальній обробці води. При

чому, на основі знань, які дало моделювання ІБР, необхідно обрати критерії, яким має відповідати електродна система в розрядній камері. Принциповим моментом також є те, що експериментальна установка має бути спроектована на засадах, які б давали змогу промислового розширення.

Висновки до розділу 2

В розділі представлені результати досліджень вплив наявності в міжелектродному проміжку крапель і тонкої плівки води на електродах на розподіл напруженості електричного поля в ньому а також, виявлення умов, за яких імпульсний бар'єрний розряд однорідний. Конкретно отримані наступні результати:

1. При збільшенні діаметру крапель в межах 0,5–1,5 мм максимальна напруженість електричного поля на їх поверхнях монотонно зростає (до 10%). Вплив сусідніх крапель на напруженість поля стає суттєвим ($\approx 10\%$) тоді, коли відстань між їх поверхнями стає меншою $\approx 1,5$ мм. При відстані між краплями понад $\approx 2,5$ мм, їх взаємовплив стає малопомітним (0,5%).

2. Напруженість електричного поля на межах «плівка-повітря» також підвищена ($\approx 15\%$) в порівнянні з однорідним полем в газовому проміжку (коли вода відсутня), а в самих плівках та краплях води на $\approx 2,5$ порядки менша ніж в газі.

3. Полярність імпульсів напруги, що подаються на електродну систему, та питома електропровідність води в межах досліджених значень ($2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ См/см) помітно ($< 1\%$) не впливають на результати моделювання. Їхня залежність від напруги імпульсу є лінійною (без урахування можливої іонізації повітря).

4. Наявність в газовому проміжку крапель води супроводжується кількаразовим підсиленням напруженості електричного поля на їх поверхнях по відношенню до напруженості електричного поля при відсутності крапель.

5. Експериментально доведено, що імпульсний бар'єрний розряд у повітрі атмосферного тиску за наявності в газовому проміжку довжиною близько 3 мм води в краплинно-плівковому стані і тривалості фронту імпульсу напруги ≈ 40 нс та амплітуді напруженості електричного поля в газовому проміжку ≈ 60 кВ/см і частотах повторення імпульсів до 300 Гц є просторово однорідним.

6. У разі зростання частоти повторення імпульсів понад 300 Гц розряд стає неоднорідним: у ньому з'являються ниткоподібні утворення.

7. Граничну частоту переходу розряду в неоднорідний можна значно підвищити за рахунок поперечної продувки газового проміжку повітрям. За швидкості повітря на вході в електродну систему $\approx 0,6$ м/с гранична частота перевищує 500 Гц. У разі відсутності плівки води на стінках газового проміжку розряд навіть за малої частоти (~ 10 Гц) є неоднорідним.

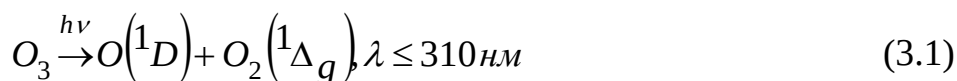
Посилання: [30-41] див. список використаних джерел стор. 134 - 142.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОБРОБКИ МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ІМПУЛЬСНИМ БАР'ЄРНИМ РОЗРЯДОМ ТА ВИЗНАЧЕННЯ КРИТЕРІЇВ ДЛЯ РОЗРОБКИ РОБОЧОЇ КАМЕРИ

Успіх будь-якої технології обробки води з метою очищення та знезараження значною мірою визначається хімічним складом забруднюючих речовин, але незалежно від цього найбільший результат слід очікувати від технології за якої у воді присутня найвища концентрація окиснювачів. В технології очищення води із застосуванням електричного розряду забруднюючі речовини, вочевидь, будуть реагувати з продуктами плазмохімічних реакцій, що утворюються в середовищі, де породжується низькотемпературна плазма. В умовах імпульсного бар'єрного розряду в повітряному проміжку в присутності парів води чи її крапель найсильнішими окисниками виявляються гідроксильний радикал OH , молекули O_3 , H_2O_2 . Гідроксильний радикал є одним із найсильніших серед окисників на основі кисню [42]. Він надзвичайно реакційно здатний, але його життя у воді становить близько 2 нс, а радіус дифузії — близько 20 Å (2 нм) [43]. Під час реакції з органічними молекулами, гідроксильний радикал реагує електрофільно та приєднується до ненасичених зв'язків, наприклад, алкени та ароматичні кільця. Гідроксильний радикал також відриває атоми водню від органічних молекул. Озон також є сильним окиснювачем, з окислювальним потенціалом $\varphi(O_3) = 2,1$ В. Він окислює воду до перекису водню. Разом з тим об'ємна розчинність озону у воді досить низька, а саме: близько 0,1 мМоля при $T = 293$ °К [44]. При опроміненні фотонами, які виникають при електричному розряді, з довжиною хвилі $\lambda \leq 310$ нм озон розкладається на синглетний атом кисню та синглетну молекулу кисню (3.1) [45]. Хімія синглетного кисню відрізняється від хімії кисню в основному стані. Синглетний кисень може приймати участь у більш складних реакціях з органічною речовиною. Він може бути згенерований в фотозбуджуючих процесах переносу енергії від «пофарбованих» молекул, таких як метиленова синь або порфірини. У вологому

повітрі синглетний атом кисню реагує з водою до утворення гідроксильних радикалів (рівняння 3.2). Молекула синглетного кисню також дуже реакційноздатна, її життя у воді становить близько 4,4 мкс [43].



В цілому ж весь симбіоз плазмохімічних реакцій є надзвичайно чутливий, а зважаючи на коротку тривалість існування активних речовин, виявляється за доцільне максимальне наближення об'єкту впливу до продуктів плазмохімічних реакцій і максимальну розвиненість реакційної поверхні. У зв'язку з останнім твердженням стає зрозумілим термін *advanced oxidation processes*, який в роботі [46] дуже вдало перекладено як «розвинені процеси окислення». На ефективність проходження хімічних реакцій впливає широкий спектр факторів починаючи від форми руху води в плазмовій зоні і закінчуючи відстанню між електродами. В свою чергу ефективність проходження плазмохімічних реакцій визначає результативність обробки води. В цьому розділі будуть наведені результати по обробці модельного розчину при різних умовах обробки, які визначають тип робочої камери, головними елементами якої є відсік, що задає форму руху води, і електродна система, в плазмовій зоні якої внаслідок проходження плазмохімічних реакцій відбувається руйнування органічного забруднювача. Як критерій ефективності обробки розчину використовувався загальноприйнятий показник – енергетичний вихід Y [13], який визначається як відношення кількості розкладеної при розряді речовини до величини вкладеної в цей розряд енергії. На нього, як було зазначено в розділі 1, впливають багато факторів, в тому числі молекулярна структура органічного забруднювача, фізико-хімічні характеристики, такі як,

наприклад, конкретні константи швидкостей реакції. Окрім цього важливими є енергозалежні параметри процесу (концентрація окисника або каталізатора).

В усіх наступних розділах і підрозділах, які включають результати експериментальних досліджень, дотримувались схожі умови, при яких проводилась обробка розчинів імпульсним бар'єрним розрядом, а саме: модельний розчин (метиленова синь) та його концентрація (50-100 мг/л), атмосферний тиск, електричні показники (частота $f \approx 25-300$ Гц, амплітудна напруга $U \approx 21-28$ кВ). Однак, з метою виявлення закономірностей в ефективності обробки, в експериментах змінювався один з ключових факторів, що на неї впливає, а саме: розвиненість поверхні оброблюваного розчину. Також змінювався підхід до розробки електродної системи різних типів, що в свою чергу приводило до помітного впливу на значення Y .

Оброблюваною рідиною (модельним розчином) в експериментах було обрано розчин метиленової сині (МС) у водопровідній воді з хімічною формулою $C_{16}H_{18}ClN_2S$, а також декілька зразків реальної стічної води. МС належить до органічних барвників, які використовуються на практиці в процесах фарбування в текстильній промисловості. У склад МС входять групи молекул зі стійкими кільцевими зв'язками (бензольні кільця), через що вода з такими домішками важко піддається очищенню звичайними методами (окисненню реагентами, що містять хлор, та біологічній обробці).

Механізм розкладання метиленової сині у воді внаслідок дії на неї електричних розрядів розглядався у ряді праць [13, 25, 33, 47], серед яких слід виділити роботу [25], де на основі експериментальних досліджень, виконаних із залученням методів мас-спектрометрії, інфрачервоної спектрометрії та іонної хроматографії, найбільш повно показано весь шлях розкладення метиленової сині під дією імпульсного бар'єрного розряду від її первинного стану до мінералізації. На рис. 3.1 показана структурна формула молекули МС.

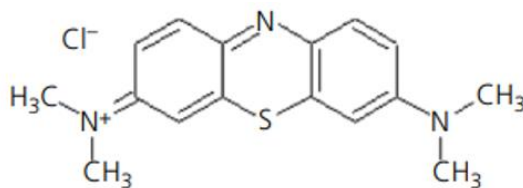


Рис. 3.1 Структурна формула молекули метиленової сині

В її деструкції умовно можна виділити кілька етапів [25], на яких рвуться старі зв'язки між відповідними групами атомів і утворюються нові. На початку при розчиненні метиленової сині у воді від молекули відривається атом Cl . Після дії імпульсного бар'єрного розряду на першому етапі відокремлюються групи CH_3 , які мають найменшу енергію зв'язку в молекулі. У структурі, що після цього залишилася, найбільш слабкими стають зв'язки атомів S та N у середньому кільці. Тому внаслідок дії окисників це кільце руйнується (другий етап). Дві одиничні кільцеві структури з приєднаними до них групами атомів H_2N , що після цього утворилися, руйнуються на третьому етапі, бо мають найбільшу енергію зв'язку в молекулі МС. Результатом повного розкладання МС є іони NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , та молекули C , CO_2 , H_2O [48]. Такий складний механізм деструкції модельного забруднювача буде підкреслювати ефективність електрофізичної обробки води і слугуватиме критерієм надійності запропонованих методів очищення та знезараження.

Далі буде досліджено рівень ефективності розкладання забруднювачів води в розрядних камерах, які побудовані за такими принципами взаємодії ІБР з забрудненою водою: вода знаходиться в газовому проміжку у вигляді тонкої плівки на поверхні електроду; вода знаходиться в газовому проміжку у плівково-крапельному вигляді; вода подається в газовий проміжок у вигляді аерозолі.

3.1 Методика вимірювання концентрації забруднювача у модельному розчині

Загалом концентрацію забруднювача у модельному розчині прийнято визначати шляхом застосування фотометричних методів. В спектрі розчину метиленової сині добре виділяється лінія поглинання на довжині хвилі 665 нм. Тому концентрація метиленової сині (МС) у воді визначалася за допомогою монохроматора МДР-2 по поглинанню світла саме на цій довжині.

Безпосередній розрахунок концентрації МС визначається за законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \exp(-k_{\lambda} Cl), \quad (3.3)$$

де I – інтенсивність світла, яке пройшло через шар речовини, товщиною l , I_0 – інтенсивність світла на вході в речовину, k_{λ} – коефіцієнт поглинання при довжині хвилі λ .

Для поглинаючих розчинів показник поглинання K_{λ} для конкретної оптичної кювети довжиною l можна записати як:

$$k_{\lambda} = K_{\lambda} C, \quad (3.4)$$

Тепер вираз (3.3) можна записати так:

$$I = I_0 \exp(-K_{\lambda} C_{MC}), \quad (3.5)$$

де C_{MC} – концентрація метиленової сині.

Визначення K_{λ} виконувалось експериментальним шляхом наступним способом:

1. Робився розчин МС з відомою концентрацією (100 мг/л)

2. Далі створювалися розчини меншої концентрації шляхом розбавлення розчину водою до концентрацій в діапазоні 1–10 мг/л і відбиралися проби з відомими концентраціями (в указанному діапазоні коефіцієнт K_λ не залежить від концентрації МС.).

3. Наступним кроком було вимірювання за допомогою монохроматора інтенсивностей світла, що пройшло через кювету з розчинами МС різної концентрації та з дистильованою водою.

4. 4. Далі по виразу (3.6), який отриманий на основі формули (3.5) знаходився коефіцієнту взаємодії K_λ . Воно приймає наступний вигляд:

$$K_\lambda = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \frac{1}{C_{MC}}. \quad (3.6)$$

Вимірявши значення вихідної інтенсивності світла через кожну кювету з розчинами метиленової сині різної концентрації, знаючи при цьому концентрації і товщину розчину l в кюветі, яка обмежується внутрішньою товщиною кювети (8 мм) розраховуємо K_λ для всіх випадків і будуємо криву залежності вихідного значення інтенсивності світла від концентрації метиленової сині, яка відома завчасно. Експерименти показали, що показник поглинання K_λ на довжині хвилі 665 нм залишається практично незмінним при різних значеннях концентрації МС і дорівнює $K_\lambda = 3,2$. Це значення в подальшому і буде використовуватись для знаходження C_{MC} після обробки модельного розчину імпульсним бар'єрним розрядом.

3.2 Ефективність обробки води імпульсним бар'єрним розрядом в плівковому стані

Для дослідження ефективності імпульсного бар'єрного розряду по розкладанню забруднювачів у воді, яка присутня в газовому проміжку у вигляді

тонкої плівки на поверхні електроду було розроблено коаксіальну розрядну камеру (РК), схематичне виконання якої представлено на рис. 3.2.

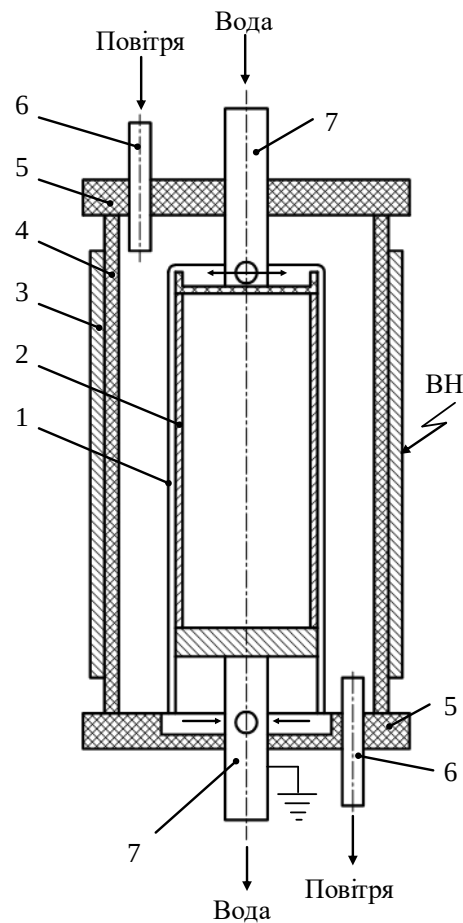


Рис. 3.2 Коаксіальна розрядна камера

На рисунку показано внутрішній циліндричний електрод 2 з нержавіючої сталі з діаметром 32,6 мм. Зовні електроду 2 знаходилася трубка 4 з електротехнічного скла з зовнішнім та внутрішнім діаметрами $d_2 = 39$ та $d_1 = 37,4$ мм відповідно. Поверх неї був щільно намотаний шар алюмінієвої фольги 3, який був другим (високовольтним) електродом. Довжина внутрішнього електроду складала 250 мм. Введення та виведення в розрядну камеру води та газу (повітря атмосферного тиску) здійснювалося відповідно через патрубки 7 та 6. Вода після надходження в розрядну камеру рівномірним тонким шаром 1 ($\sim 0,15$ мм) стікала вниз по електроду 2. Для запобігання утворення струминок на гідрофобній

поверхні електроду він був вкритий тонким (0,1 мм) шаром склотканини. Треба відмітити, що представлена схема забезпечує рівномірний тонкий шар води на поверхні електроду, що з одного боку відповідає умовам ефективної взаємодії продуктів плазмохімічних реакцій з забруднювачем, а з іншого обмежує продуктивність приладу для очищення через, як наслідок, незначну витрату водного матеріалі.

Дослідження ефективності проведено на модельному розчині метиленової сині та пробах реальних стічних вод:

■ Зразки стічних вод атомних електростанцій на основі розчину фосфатних (PO_4^{3-}) солей, які містять 16,2% пентаоксиду фосфору (P_2O_5) і 26,8% поверхнево-активної речовини. Початкова концентрація в перерахунку на ХСК становила 462 мг кисню/дм³.

■ Справжні стічні води заводів, які виробляють барвники і основним компонентом яких є молекула технічного 2,4-динітротолуолу (ДНТ; $CH_3C_6H_3(NO_2)_2$). Структурна формула молекули ДНТ наведена на рисунку 3.3.

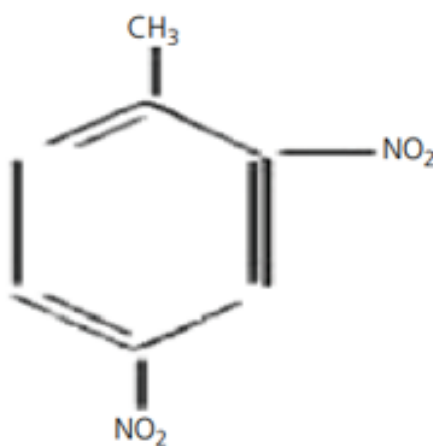


Рис. 3.3 Структурна формула молекули ДНТ

В роботі досліджувалось очищення двох реальних зразків стічних вод. Зразок 1 водного розчину ДНТ мав вихідний фактор ХСК 1978 мг кисню/дм³, темно-сірий колір, включення твердих частинок діаметром близько 0,1–0,4 мм. і стійкий запах. Зразок 2 розчину ДНТ мав початковий коефіцієнт ХСК 503 мг кисню/дм³, світло-коричневий колір (майже жовтий), без видимих твердих

частинок і стійких запахів. Ефективність обробки цих двох зразків оцінювали за зміною ХСК.

Дослідження по обробці розчинів імпульсним бар'єрним розрядом проводили за кімнатної температури (290–293 К) та атмосферного тиску. Початковий об'єм неочищеної води становив 150 мл. Цей об'єм багаторазово пропускали через розрядну камеру. Кількість циклів n змінювалася від 1 до 25. Товщина водяної плівки δ і час її обробки τ_0 ІБР розраховувалися за такими рівняннями [47]:

$$\delta = \left(\frac{3V_k Q_w}{\pi g d_1} \right)^{1/3}, \quad (3.7)$$

де V_k – кінематична в'язкість води; Q_w – витрата води; g – прискорення вільного падіння.

$$\tau_0 = \frac{\pi L d_1 \delta n}{Q_w} \quad (3.8)$$

Результат розрахунків за рівняннями 3.7 і 3.8 показує, що зі збільшенням витрати води в межах, при яких проводилися дослідження ($Q_w = 15\text{--}75$ мл/хв), значення δ зростало в межах 0,1–0,15 мм, а час його обробки за один цикл зменшився з 8,8 до 3,0 с.

Результати обробки розчину метиленової сині.

Типовий вигляд осцилограм струму $i(t)$ і напруги $u(t)$ на розрядній камері при імпульсному бар'єрному розряді наведено на рисунку 3.4. Вони були отримані за наступних умов: $U_0 = 240$ В (напруга джерела постійного струму, що

живить генератор імпульсів), $f = 48$ Гц (частота повторення імпульсів) і витрати води і повітря $Q_v = 30$ мл/хв і $Q_n = 0,8$ л/хв відповідно.

Крива $i(t)$ показує, що імпульс струму складається з двох частин: прямого струму з амплітудою $I_{m1} = 190$ А і тривалістю $\tau_1 \approx 120$ нс та зворотного струму зі значеннями $I_{m2} = 70$ А і $\tau_2 \approx 150$ нс. Швидкість зростання напруги на розрядній камері під час імпульсу прямого струму досягала 3×10^{11} В/с, а її амплітуда $U_{m1} = 9,4$ кВ. Енергія, що виділилася в цьому інтервалі при одному імпульсі, становила $W_a = 88$ мДж. У межах зміни наступних параметрів параметрів $f = 10\text{--}250$ Гц, $Q_v = 15\text{--}70$ мл/хв та $Q_n = 0,1\text{--}2$ л/хв величина W_a змінювалася в незначній мірі ($<5\%$).

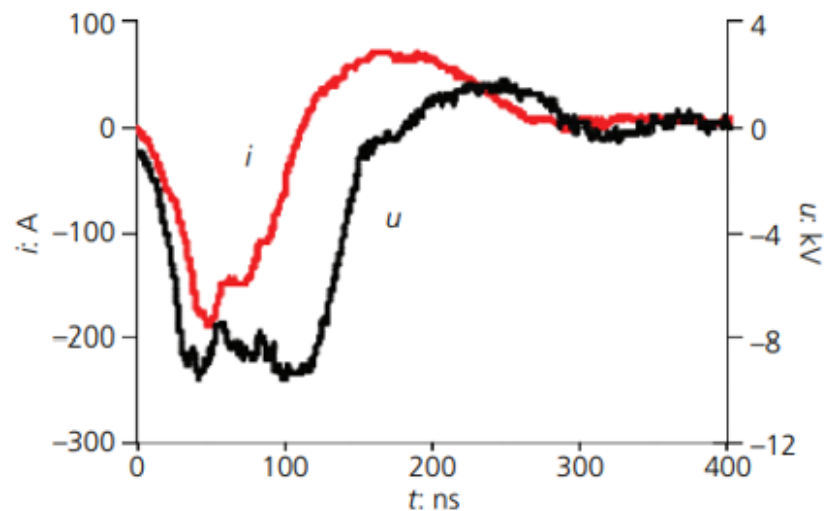


Рис. 3.4 Типовий вигляд осцилограм струму $i(t)$ і напруги $u(t)$ на розрядній камері

Від напруги U_0 напряму залежить величина U_{PK} (напруга на розрядній камері). Залежність U_{PK} від U_0 (в межах 140 – 300 В) має практично лінійний характер і представлена на рис. 3.5.

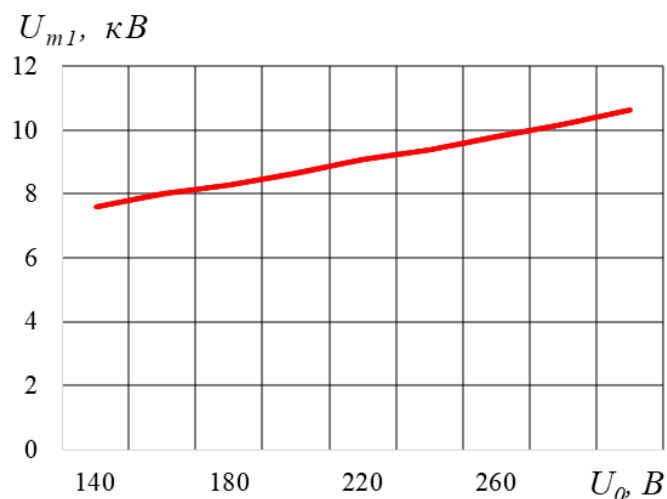


Рис. 3.5 Залежність U_{PK} від U_0 (в межах 140 – 300 В)

Зміни концентрації K метиленої сині у воді залежно від кількості циклів обробки n представлені на рис. 3.6 у вигляді трикутних маркерів, з'єднаних згладжуючою штриховою кривою K ($U_0 = 240$ В, $f = 12$ Гц, $Q_e = 45$ мл/хв, $Q_n = 0,8$ мл/хв). За цих умов при кожному проходженні води через розрядну камеру час її обробки за рівнянням (3.8) становив 4,1 с.

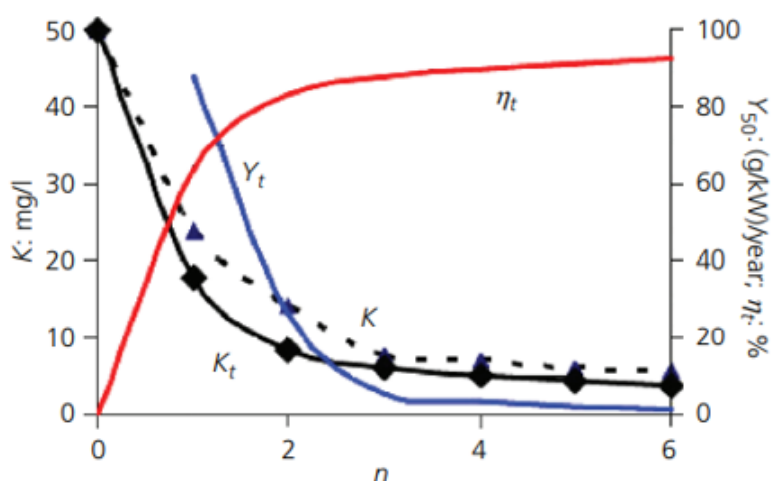


Рис. 3.6 Зміни концентрації K метиленої сині у воді залежно від кількості циклів обробки n

Усі криві на рис. 3.6 показують часові зміни відповідних параметрів внаслідок дії ІБР. Із залежності $K(n)$ видно, що найбільші зміни значень K відбуваються під час перших циклів. Цей ефект є передбачуваним, оскільки зі зменшенням концентрації домішки згідно з рівнянням хімічної кінетики (1.11) швидкість її розкладання зменшується. За шість циклів, що відповідає загальному часу обробки 24,6 с, значення K зменшується на порядок. Вимірювання K проводили приблизно через 1 годину після закінчення обробки стічних вод імпульсним бар'єрним розрядом. Проте, як показали дослідження, помітне зниження значень K , хоча й відносно повільне, триває майже 2 дні після обробки стічних вод імпульсним бар'єрним розрядом. Значення концентрації метиленової сині, виміряні через час $t_v = 50$ год, представлені на рис. 3.6 кривою K_t . Як видно з цього рисунку, найбільша різниця $K - K_t \approx 5$ мг/л характерна для перших двох циклів. Ефект зниження концентрації метиленової сині у воді після закінчення обробки імпульсним бар'єрним розрядом пояснюється [12] наявністю у воді достатньої кількості окисника H_2O_2 (перекису водню) у порівнянні з OH^* та озоном, що утворився під час імпульсного бар'єрного розряду.

Для зручності подальшого розгляду та аналізу результатів досліджень доцільно використовувати параметр η , який характеризує відносний ступінь очищення води і розраховується за виразом $\eta = (\Delta K_n / K_0) \times 100\%$, в якому $\Delta K_n = K_0 - K_n$ – зменшення концентрації метиленової сині після n циклів обробки. На рис. 3.6 крива η_t відображає значення η , отримані після дії ІБР за час t_b . Це показує, що після першого циклу обробки $\eta_t = 65\%$, а при $n = 6$ отримано $\eta_t = 92\%$. Подальше збільшення кількості циклів показало, що при $n = 15$ значення η_t досягає 99%.

Як уже зазначалося, загальноприйнятим показником енергетичної ефективності очищення води є енергетичний вихід Y , який визначається виразом

$$Y = \frac{\Delta K_1 Q_W}{f W_a}, \quad (3.9)$$

де ΔK_1 — зниження концентрації за один цикл обробки.

Із залежності $Y_t(n)$, показаної на рисунку 3.6, можна побачити, що найвища енергоефективність ІБР є під час першого циклу обробки, $Y_t = 87$ г/кВт·год. Це значення на 20–60% вище, ніж отримане за аналогічних умов при обробці води імпульсним бар'єрним розрядом з домішкою метиленової сині в роботах [12]. Зі збільшенням кількості циклів значення Y_t різко зменшується, що можна пояснити падінням (майже в три рази після першого циклу обробки) концентрації метиленової сині, внаслідок чого швидкість реакції окиснення домішки згідно з рівнянням хімічної кінетики (1.11) має впасти в стільки ж разів.

Результати ефективності обробки води в залежності від зміни напруги джерела постійного струму, що живить генератор імпульсів U_0 , частоти повторення імпульсів f і витрат води Q_n .

На рис. 3.7 наведено криві зміни значень η , Y та енергії W_z від напруги U_0 ($f = 48$ Гц, $Q_s = 30$ мл/хв та $Q_n = 0,8$ мл/хв, $n = 1$).

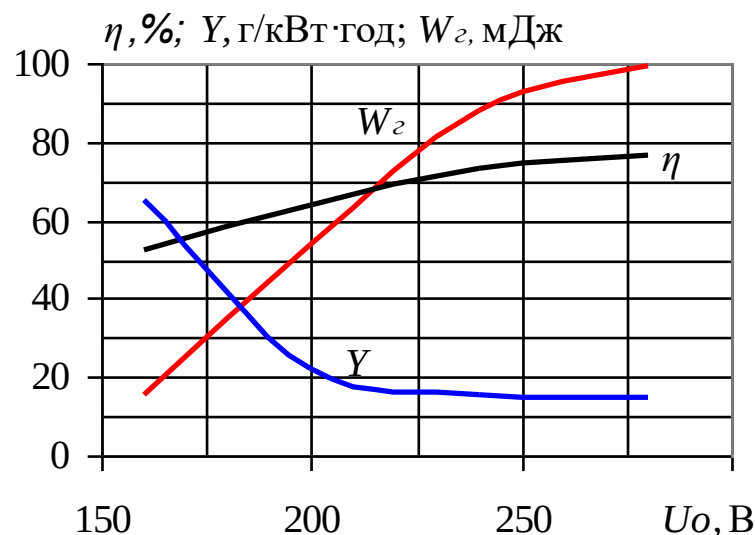


Рис. 3.7 Криві зміни значень η , Y та енергії W_a від напруги U_0 ($f = 48$ Гц, $Q_w = 30$ мл/хв та $Q_a = 0,8$ мл/хв, $n = 1$)

З рисунку видно, що зі збільшенням U_0 в діапазоні 160–280 В значення η монотонно зростає від 52 до 78 %, а значення Y зменшується. Особливо різке

падіння Y (більш ніж у три рази) відбувається при зростанні напруги U_0 до 200 В. Тому з точки зору отримання високої енергетичної ефективності обробки води імпульсним бар'єрним розрядом доцільно виявити оптимальні значення U_0 , а відповідно і U_{PK} . Зростання енергії W_a при збільшенні U_0 приблизно до 240 В є лінійним, але при вищих напругах швидкість її зростання сповільнюється, що пов'язано з особливостями роботи генератора імпульсів про принцип роботи якого йде мова в розділі 4.

Вплив частоти повторення імпульсів f розряду представлено на рис. 3.8 ($U_0 = 240$ В, $Q_s = 30$ мл/хв, $Q_n = 0,8$ мл/хв, $\eta = 1$). При $f = 25$ Гц значення $\eta = 70\%$. Зі зростанням f значення η зменшується, а при $f > 125$ Гц частота практично не впливає на η . В цілому енергоефективність водообробки з підвищенням частоти знижується. Особливо швидке падіння значення Y (втричі) спостерігається в діапазоні 10–50 Гц. Таким чином, доцільно проводити обробку води на низьких частотах (10–25 Гц), щоб отримати високі значення η та Y одночасно.

Результати досліджень, представлені на рисунку 3.9 ($U_0 = 240$ В, $f = 48$ Гц, $Q_n = 0,8$ л/хв, $n = 1$), вказують на вплив витрат води при її обробці імпульсним бар'єрним розрядом, демонструючи що зі збільшенням Q_w значення η зменшуються майже лінійно.

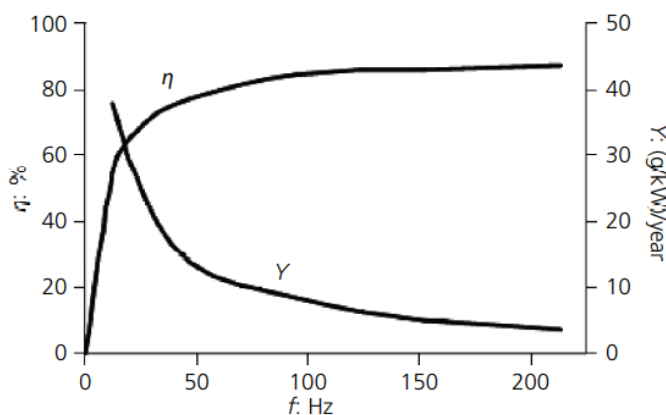


Рис. 3.8 Залежність енергетичного виходу Y від частоти розряду f

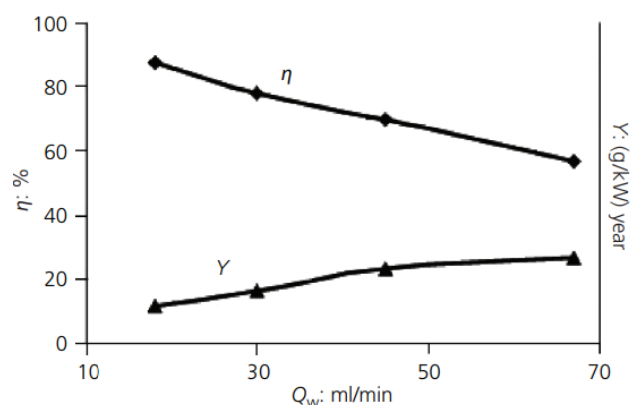


Рис. 3.9 Залежність енергетичного виходу Y від витрат води Q_w

У цьому випадку енергетичний вихід Y зростає лінійно. Такий хід залежностей $\eta(Q_w)$ та $Y(Q_w)$ можна пояснити тим, що зі збільшенням витрати води час τ_0 зменшується, що впливає з рівняння (3.8), а отже, значення η стає меншим. У той же час концентрація метиленової сині стає вищою в середньому по довжині розрядної камери, що, в свою чергу, збільшує швидкість розкладання домішки згідно з рівнянням (1.11), що призводить до збільшення Y .

Витрати повітря Q_n також мають великий вплив на обробку води ІБР, оскільки це значно впливає на концентрацію озону в розрядній камері, який є одним з ключових окисників. Залежності концентрації озону K_{oz} на виході з розрядної камери від напруги U_0 при витраті повітря $Q_n = 0,1, 0,8$ і $2,0$ л/хв наведено на рис. 3.10 у вигляді кривих 4–6 відповідно ($f = 48$ Гц, $Q_e = 30$ мл/хв, $n = 1$). Вони свідчать про те, що за тих самих умов зростання Q_n викликає зменшення величини K_{oz} , що призводить до зменшення величини η . Про це свідчать криві 1–3 (рис. 3.10), які відповідають залежностям $\eta(Q_n)$, отриманим при $Q_n = 0,1, 0,8$ та $2,0$ л/хв відповідно.

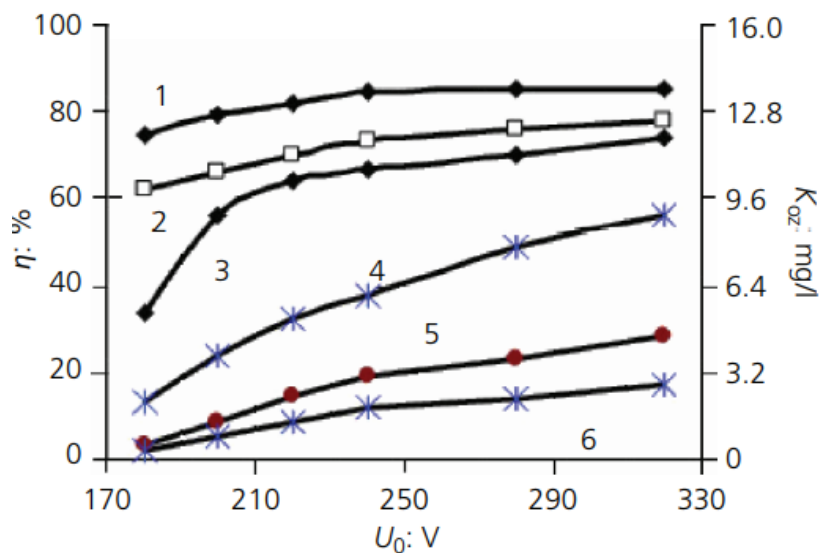


Рис. 3.10 Залежності концентрації озону K_{oz} на виході з розрядної камери від напруги U_0 при витраті повітря $Q_n = 0,1, 0,8$ і $2,0$ л/хв

Дослідження обробки зразків реальних стічних вод. Водні розчини оброблялися при витраті 30 мл/хв води та 0,2 л/хв повітря, пропускаючи їх кілька разів через розрядну камеру з частотою повторення імпульсів 95 Гц та енергією імпульсу 88 мДж. Зміна ХСК залежно від питомої енергії W для розчинів 1–3 (1 – ДНТ 1; 2 - ДНТ 2; 3 - миючий розчин АЕС) наведена на рис. 3.11 (відповідні криві 1–3), із чого видно, що ХСК зі збільшенням W зменшується на 30–50 %.

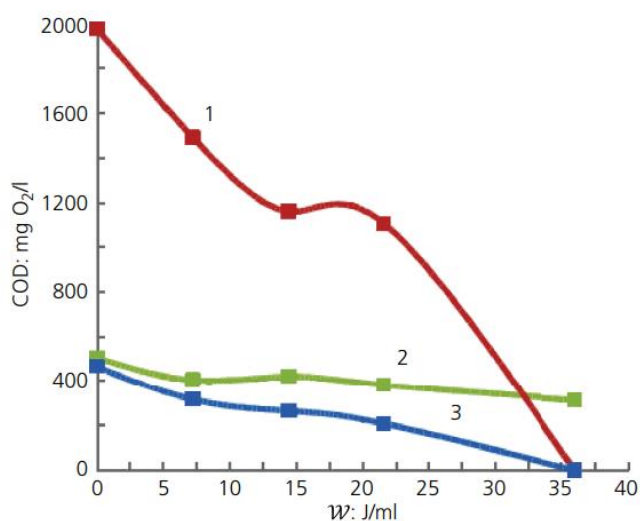


Рис. 3.11 Зміна ХСК (хімічне споживання кисню) залежно від питомої енергії W для розчинів 1–3 (1 – ДНТ 1; 2 - ДНТ 2; 3 - миючий розчин АЕС)

Особливо швидке зниження ХСК відбувається при відносно малих значеннях W . Це можна пояснити тим, що в розчинах при великих значеннях W підвищується концентрація нітратів, які нейтралізують окиснювачі, що утворюються при імпульсному бар'єрному розряді. Тому при низьких концентраціях ДНТ (розчин 3, крива 3), коли швидкість реакції зменшується згідно з рівнянням хімічної кінетики (1.11), вплив імпульсного бар'єрного розряду на розчин стає меншим.

В цілому при проведенні експериментів було досягнуто енергетичного виходу 87 г/кВт·год. Це значення на 20–60% вище отриманого іншими авторами при обробці імпульсного бар'єрного розряду води, змішаної з метиленовою синьою. Також показана ефективність роботи імпульсного бар'єрного розряду на

поверхню води, коли оброблюваним розчином є складні за хімічною структурою стічні води, котрі вкрай складно обробляти стандартними методами, такими як хлорування та біоочистка. Однак, коли йде мова про обробку води у вигляді плівки, то, враховуючи, що її товщина для підвищення ефективності має бути 0,1-0,2 мм, існує проблема з промисловим виконанням оскільки накладаються обмеження на продуктивність витрат води ($\geq 0,1 \text{ м}^3/\text{год}$) через те, що потребує для цього занадто велику площу електродів ($\geq 10 \text{ м}^2$). На додачу до цього, одним з висновків в розділі 1 було те, що більш ефективною є обробка води в крапельному стані. Тому доцільно сконцентрувати вектор досліджень саме на розробці робочої камери для дії імпульсного бар'єрного розряду на воду в краплинному стані.

3.3 Ефективність обробки води імпульсним бар'єрним розрядом в краплинно-плівковому стані

3.3.1 Обробка в розрядній камері з коаксіальними електродами

В загальному вигляді обробка води в крапельному стані більш технічно складна ніж в плівковому стані, бо потребує перетворення великого об'єму води в вельми дрібні краплі (1-1,5 мм), але, при цьому, практично можна забезпечити значущу продуктивність ($\geq 0,1 \text{ м}^3/\text{год}$). Слід також зазначити, що при обробці води ІБР в крапельному стані на електродах, як правило, присутня стікаюча вниз плівка води, що може перемикати електроди, внаслідок чого такий розряд має просторово неоднорідний характер [25] та значні непродуктивні втрати енергії. Це варто враховувати при проектуванні розрядної камери.

Експериментальна установка.

До неї входили пристрій, в якому проходила обробка води, генератор високовольтних імпульсів напруги, прилади для вимірювання параметрів розрядних імпульсів та концентрації озону у газі і концентрації мікробруднівачів у воді, а також допоміжна апаратура (насос, ротаметри

тощо). Як зазначалось в попередніх розділах технологія використання ІБР є однією з найбільш ефективних в генерації озону O_3 , однак, враховуючи досить малий час перебування води в розрядному проміжку, він не встигає в повній мірі прореагувати. Тому доцільно поєднати декілька видів обробки (безпосередня дія плазми розряду і високоактивних частинок та окремий блок, в якому ведеться дообробка залишковим озоном). Для досягнення цієї мети була розроблена експериментальна камера, робота якої базується на цих принципах, схема якої показана на рис.3.12.

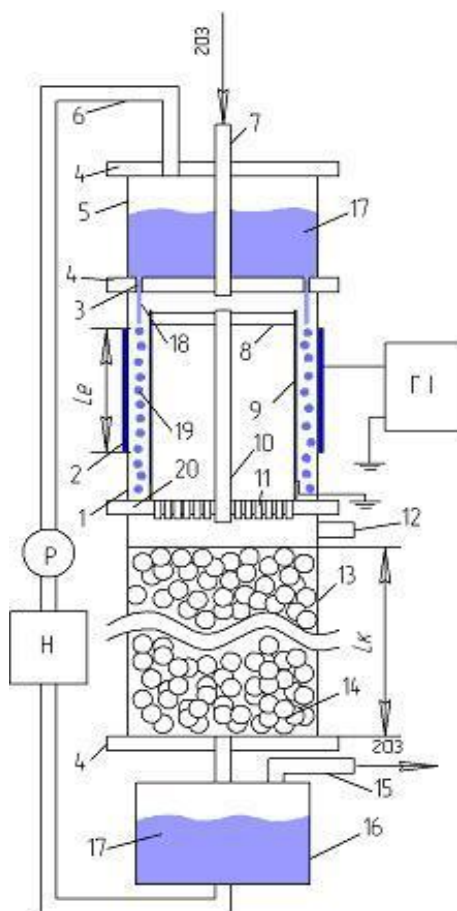


Рис. 3.12 Експериментальна установка з коаксіально-циліндричною електродною системою

Вона складається з трьох основних частин: розпилювача води (РВ) 5, розрядної камери (РК) 1 та камери озонування (КО) 13. Всі вони мали акриловий корпус з внутрішнім діаметром 94 мм. Вода з резервуару 16 насосом Н по шлангу 6 подавалась в розпилювач води через його верхню акрилову кришку 4.

Витрати води вимірювалися ротаметром. З РВ вода 17 через 78 отворів 3 в нижній акриловій кришці 4 РВ надходила в розрядну камеру. Отвори мали діаметр 0,6 мм, відстань між їх центрами становила 3,5 мм і були розташовані по колу діаметром 91 мм. Газ (повітря атмосферного тиску) в розрядну камеру вводився через трубку 7, яка проходила через розпилювач води. Витрати газу, вимірювалися ротаметром, який на рис. 11 не показано, становили 1 л/хв. Для створення імпульсного бар'єрного розряду в розрядній камері на зовнішній 2 та внутрішній 9 циліндричні електроди подавалась напруга через коаксіальний кабель довжиною 120 см від генератора імпульсів.

Висота зовнішнього електроду дорівнювала $L_e = 6$ см. Він був виконаний наступним чином: спочатку на зовнішню поверхню труби 1 з діелектричного матеріалу наносився шар струмопровідного графітового лаку товщиною $\approx 0,15$ мм. Призначення цього шару полягає у вирівнюванні електричного потенціалу на зовнішній поверхні труби 1. В той же час він служив високовольтним електродом. Зовні шар був обмотаний мідною фольгою, до якої підключався генератор імпульсів. Внутрішній електродом 9 була труба з нержавіючої сталі. Зверху цей електрод щільно закривався кришкою 18 і кріпився до дна розрядної камери 20 стрижнем 10. Роль діелектричного бар'єру виконувала акрилова труба 1 з товщиною стінок 1,7 мм. Величина газового проміжку δ , в якому відбувався імпульсний бар'єрний розряд, становила $\approx 3,2$ мм. Вода 17, що знаходилася в розпилювачі води під тиском приблизно 200 Па, витікала з отворів 3 суцільними цівками 18 діаметром 0,6 мм та довжиною ≈ 20 мм, котрі в подальшому перетворювались в краплі 19 з характерним діаметром $d \approx 1$ мм, що рухались вниз зі швидкістю $v \approx 2$ м/с. Загальні витрати води складали 4 л/хв. Під час руху частина крапель попадала на стінки газового проміжку, які є гідрофобними. Щоб запобігти утворенню на них великих крапель, що можуть утворювати водяні містки між стінками проміжку, внутрішня поверхня бар'єру 1 та зовнішня поверхня електроду 9 вкриті тонкими ($\approx 0,15$ мм) шарами бавовняної тканини, завдяки чому по ним вода стікала тонкими плівками ($\approx 0,15$ мм). В нижній частині розрядної камери плівкові витрати води складають $\sim 10\%$ від загальних витрат

води. Параметри цівок, крапель та їх руху визначалися на основі аналізу фотознімків, зроблених камерою А630. Після проходження розрядного проміжку вода з газом накопичувалися на нижній кришці розрядної камери 20, де інтенсивно перемішувалися (нібито утворювали «киплячий шар води», збільшуючи час контакту води з озоном, який утворився під час імпульсного бар'єрного розряду), а потім через 105 отворів 11 діаметром 2 мм попадали в камеру озонування 13. Висота зони перемішування становила біля 20мм. Щоб утворити велику площу контакту озону з водою, що оброблюється, камера озонування заповнена керамічними кільцями Рашига 14 з розмірами 6х6х2 мм³ (зовнішній діаметр, висота, товщина стінок). Кільця з такими розмірами мають одне з найбільших серед тих, що випускаються промисловістю, співвідношення площі їх поверхні до їх об'єму. Висота засипки $L_k = 48$ см. Пройшовши через шар кілець вода попадала в резервуар 16, а газ виходив через патрубок 15. В камері озонування також є патрубок 12, який призначений для вимірювання концентрації озону, що надходить з розрядної камери до камери озонування. Концентрація утвореного озону складала ~ 8 мг/л.

Як модельний зразок забрудненої води використовувався раніше згаданий водний розчин метиленової сині ($C_{16}H_{18}ClN_2S$). Початкова концентрація МС та кількість розчину відповідно становили $K_o = 50$ мг/л, $V_e = 1,5$ л, витрати води та повітря також відповідно – $Q_e = 4$ л/хв і $Q_z = 1$ л/хв.

Результати досліджень та їх аналіз.

Результати експериментів отримані при найбільш допустимій для досліджуваної розрядної камери амплітудній напрузі $U \approx 26$ кВ. Характерний для імпульсного бар'єрного розряду при цій напрузі вигляд осцилограм струму $i(t)$ та напруги $u(t)$ на РК показано на рис.3.13.

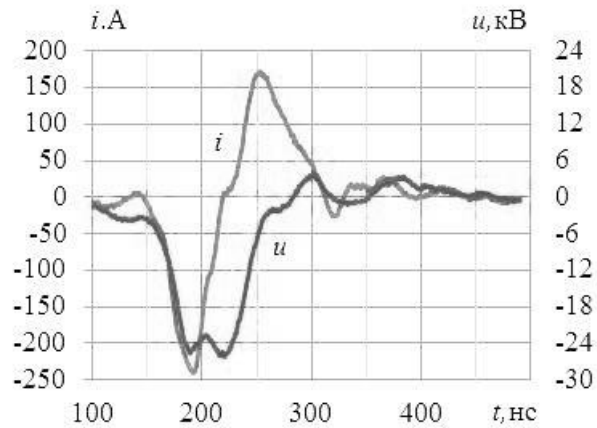


Рис. 3.13 Характерний вигляд осцилограм струму $i(t)$ та напруги $u(t)$ на РК

Вони були отримані при частоті повторення імпульсів $f = 100$ Гц хоча в досліджуваному діапазоні f їх параметри залишались майже незмінними. Крива $i(t)$ показує, що імпульс струму складається з двох частин: прямого струму з амплітудою $I_{m1} = 240$ А тривалістю $\tau_1 \approx 70$ нс та зворотного з величинами $I_{m2} = 165$ А і $\tau_2 \approx 100$ нс. Швидкість наростання напруги під час прямого імпульсу струму становить $\approx 7 \cdot 10^{11}$ В/с, а її амплітуда $U_{m1} \approx 26$ кВ. Для моменту часу, коли $i(t) = I_{m1}$, усереднена по площі електродів густина струму дорівнює $j = 1,3$ А/см², а усереднені по об'єму газового проміжку розрядної камери концентрація та енергія електронів становлять відповідно $N_e = 3,9 \cdot 10^{11}$ см⁻³ та $T_e = 3,4$ еВ. Енергія, котра виділяється в газовому проміжку за один розрядний імпульс, $W_e \approx 140$ мДж. Значення N_e та T_e були визначені на основі рівнянь (2.6), (2.7)

Як показали дослідження [49], що були проведені в пласкому міжелектродному проміжку, при якому була можливість візуально спостерігати та фотографувати розряд, за аналогічних умов (товщини водяної плівки δ , швидкості руху краплин води v , діаметру крапель d , напрузі U) імпульсний бар'єрний розряд при частотах f до ~ 300 Гц має однорідний (не ниткоподібний) характер, що важливо для проходження «корисних» для розкладання забруднень плазмохімічних реакцій, бо локально не підвищує температуру газу.

Розкладання метиленової сині.

Зміни концентрації K домішки метиленової сині у воді в залежності від часу її обробки t , які були визначені при частотах 25, 50, 100 та 215 Гц, представлені на рис. 3.14 відповідно кривими 1–4.

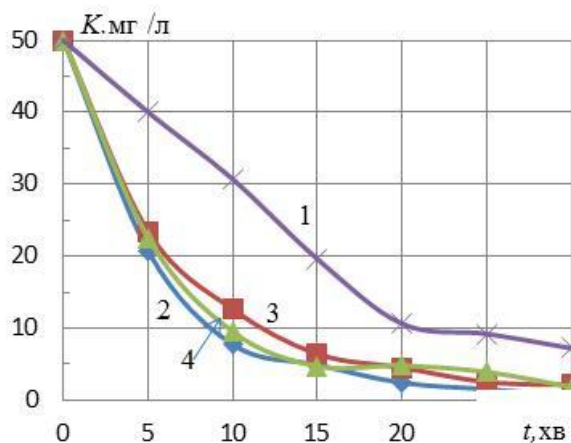


Рис. 3.14 Зміни концентрації K МС у воді в залежності від часу її обробки t (криві 1-4 дані при обробці початкових концентрацій МС з частотою 25, 50, 100 та 215 Гц відповідно)

З залежностей $K(t)$ видно, що частота f в діапазоні 50–215 Гц мало впливає на швидкість dK/dt розкладання домішки. Найбільші зміни значень K при $f = 50$ – 215 Гц відбуваються перші 5 хвилин обробки. При цьому розкладається більше половини початкового вмісту метиленової сині. В подальшому величина dK/dt (по модулю) зменшуються. Але слаба залежність $K(t)$ від частоти при $f \geq 50$ Гц та лінійний характер цієї залежності при 25 Гц ($t \leq 20$ хв) свідчать про більш складний хід змін концентрації метиленової сині, ніж дає рівняння хімічної кінетики (1.11). Причиною цього може бути утворення вторинних продуктів розпаду метиленової сині, які зменшують концентрацію генерованих при імпульсному бар'єрному розряді окиснювачів за рахунок реагування з ними.

Обезбарвлення розчину метиленової сині під дією імпульсного бар'єрного розряду свідчить про відрив від її молекули груп атомів CH_3 [25], але воно не вказує на руйнування бензольних кілець (БК), що входять до її складу.

Опосередкованим показником їх руйнування під час обробки згідно [25,50] може бути збільшення прозорості T розчину метиленової сині для ультрафіолетового світла. Зміни величин T на довжині хвилі $\lambda = 292$ нм, якій відповідає максимум поглинання світла бензольними кільцями, в залежності від часу обробки показані на рис. 3.15.

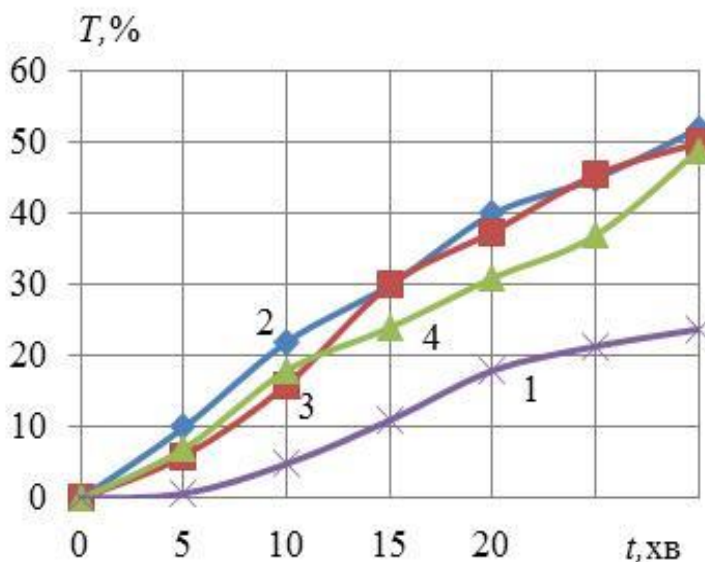


Рис. 3.15 Залежність T від часу обробки t

Значення T розраховувалося за виразом:

$$T = 100 \cdot \left(\frac{X}{X_0} \right) [\%], \quad (3.12)$$

де X , X_0 – величини, які пропорційні інтенсивності світла після його проходження через зразки з розчином метиленової сині та чистою водою відповідно.

Криві 1–4 відображують залежності, що відповідно були отримані при $f = 25, 50, 100$ та 215 Гц. Подібно даним на рис. 3.14 величини T в діапазоні $50 - 215$ Гц слабо залежать від частоти f (рис. 3.14). Але на відміну від розкладання метиленової сині, яке за 30 хв досягає $> 97\%$, розщеплення бензольних кілець за тих же умов становить лише $\approx 50\%$, а при 25 Гц тільки 23 %. Це можна пояснити

тим, що бензольні кільця в основному розкладаються радикалами OH , окисний потенціал яких ($\varphi = 2,7B$) вище ніж той, що потрібен для руйнування бензольних кілець ($2,48 B$) [50]. В той же час озон, окиснювач з найбільшою концентрацією, що генерується розрядом, не може відігравати роль визначального фактору у розщепленні бензольних кілець, бо має недостатньо високе значення φ ($2,1 B$).

Щоб оцінити кількість розчиненого у воді озону в самій розрядній камері, через трубку 7, рис.3.12, (за відсутності розряду) від допоміжного генератора озону вводився озон з концентрацією $K_{zo} = 1,5\text{--}5$ мг/л ($Q_z = 1$ л/хв, $Q_6 = 4$ л/хв). Відбір озону, що пройшов через РК, для вимірювання його концентрації K_{ozl} проводився через патрубок 12, рис.3.12. Щоб виключити можливий вплив метиленової сині через її реакцію з озоном на результати вимірювань, в експерименті використовувалась чиста вода. Залежності $K_{ozl}(K_{zo})$ а також зменшення концентрації озону $\Delta_{pk}(K_{zo})$ після його проходження через РК представлені на рис.3.16 відповідними кривими K_{ozl} та Δ_{pk} . З рисунку видно, що частка поглинутого в РК водою озону у вказаному діапазоні змін K_{zo} становить $50\text{--}70\%$. Можна припустити, що за наявності у воді метиленової сині ця частка буде ще вищою, бо домішка збільшить витрати озону за рахунок реакції з ним.

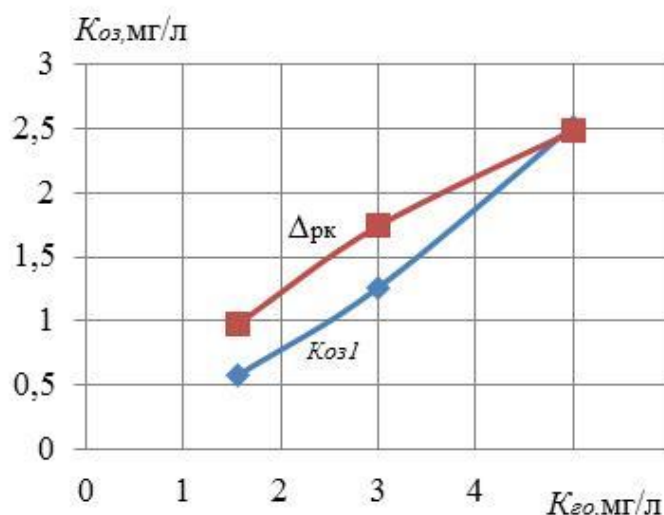


Рис. 3.16 Залежність концентрації залишкового після проходження через розрядну камеру озону K_{ozl} від початкової K_{zo}

Для того щоб визначити спроможність камери озонування поглинати озон, що не встиг прореагувати в розрядній камері, були визначені залежності від частоти імпульсного бар'єрного розряду, рис. 3.17, концентрацій озону на її вході K_{oz1} (патрубок 12) та виході K_{oz2} (патрубок 15).

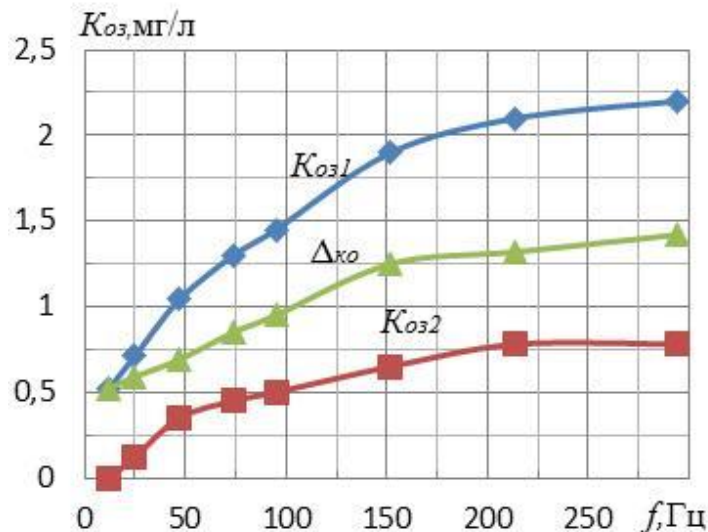


Рис. 3.17 Залежності концентрацій озону на вході K_{oz1} та виході камери озонування K_{oz2} від частоти розряду

Крива Δ_{ko} показує різницю між цими концентраціями і свідчить, що при $f > 25$ Гц частка озону, поглинутого водяним розчином метиленової сині, складає близько 60 %. Таким чином загальна кількість корисно використаного в розрядній камері та камері озонування озону може досягати 80 % від генерованого в ІБР.

Енергоефективність обробки води.

Для умов цієї роботи значення Y розраховувалося з виразу

$$Y = \frac{\Delta K V_{\epsilon}}{f W_i \tau}, \quad (3.13)$$

де ΔK – зменшення концентрації домішки в об’ємі води V_v за час її обробки τ . Для порівняння енергоефективності різних електророзрядних технологій, як правило, користуються двома показниками: енергетичний вихід розряду при зменшенні початкової концентрації домішки наполовину – Y_{50} , та на 90% – Y_{90} . Залежності цих величин від частоти для умов цієї роботи приведені на рис. 3.18, з якого видно, що зростання f понад 50 Гц призводить до стрімкого падіння значень Y_{50} та Y_{90} .

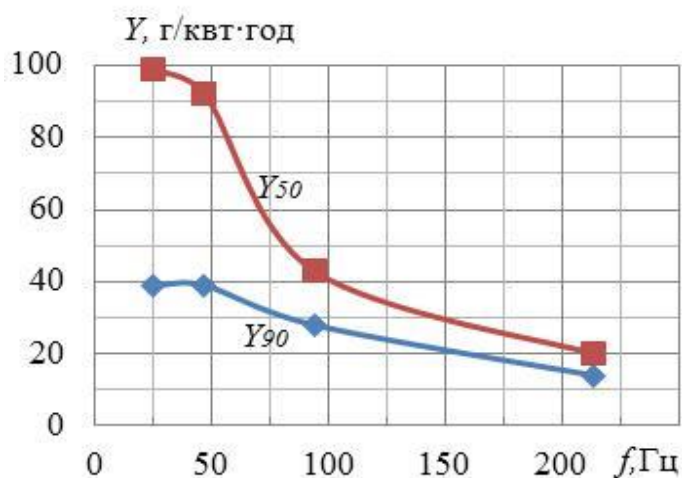


Рис. 3.18 Залежності Y_{50} та Y_{90} від частоти розряду

Подібні зменшення Y при відносно невеликому підйомі f (тобто збільшенні енергії, що витрачається на розряд) характерні і для інших досліджень обробки води імпульсним бар’єрним розрядом та імпульсним коронним розрядами в плівковому [27,33,48] чи крапельному стані [28,50,51]. Однозначної відповіді на причини такої закономірності до цього часу немає. Можна припустити, що в основному вони пов’язані з великою кількістю плазмохімічних реакцій при імпульсному бар’єрному розряді, хід яких взаємозалежний, і одна реакція впливає на іншу, а також частково від термічного нагріву газорозрядного проміжку, в якому проходять ці реакції. Більш високі значення Y_{50} ніж Y_{90} пояснюється тим, що перші величини отримані при більш високих концентраціях домішки, що ще не встигла розкластися, тому згідно (1.11) швидкість

розщеплення метиленової сині в середньому вища при отриманні Y_{50} ніж для Y_{90} . Найбільші значення Y_{50} , яких було досягнуто в цій роботі $Y_{50} \approx 95$ г/квт·год, що на 20–60 % вищі за ті, що були отримані в [14, 33, 27] при обробці імпульсним бар'єрним розрядом води з домішкою метиленової сині в плівковому стані.

Незважаючи на високі показники обробки ($Y_{50} \approx 95$ г/квт·год) приведений комплекс все ж таки не вирішує проблему промислового впровадження. Це пов'язано з тим, що для обробки десятків м³ води необхідно мати коаксіальну електродну систему суттєво більшого діаметру, ніж та, яка показана на рис. 3.10. Для створення однорідного розряду, серед інших факторів, міжелектродна відстань має бути однаковою по всьому газовому проміжку. Враховуючи те, що при промислового виготовленні акрилових труб та труб з нержавіючої сталі великого діаметру присутній фактор «не строгої» округлості, то задачу масштабування електродної системи є неможливо реалізувати. Тому доцільно віддати перевагу пласко-паралельній системі електродів. Також в приведених дослідженнях показано тільки вплив частоти f на ефективність обробки модельного розчину імпульсним бар'єрним розрядом. Але існує ще цілий ряд факторів (енергія імпульсу, витрати води та газу, що подаються в розрядну камеру, узгодження сумісної роботи генератора імпульсів та розрядної камери, тощо.), котрі можуть впливати на енергоефективність обробки води імпульсним бар'єрним розрядом. Вплив цих факторів показаний в наступному підрозділі.

3.3.2 Обробка в розрядній камері з пласко-паралельними електродами

Дослідження приведені в цьому підрозділі охоплюють визначення всіх чинників та параметрів, при яких робота установки для обробки води ІБР є оптимальною у відношенні витрат енергії до швидкості та ступені очищення, а також створення і дослідження прототипу промислової установки з пласкою електродною системою, яка легко піддається масштабуванню зі скляними діелектричними бар'єрами, котрі мають на порядки більший ніж у акрилу ресурс

роботи і значно вищі значення $\varepsilon=8$, що може позитивно вплинути на роботу пристрою.

Експериментальна установка.

До її складу входили пристрій, в якому проходила обробка води, генератор високовольтних імпульсів напруги, прилади для вимірювання параметрів розрядних імпульсів та концентрацій озону у газі і забруднювачів у воді, а також допоміжна апаратура (насос, ротаметри тощо). Пристрій для обробки води схематично зображено на рис. 3.19.

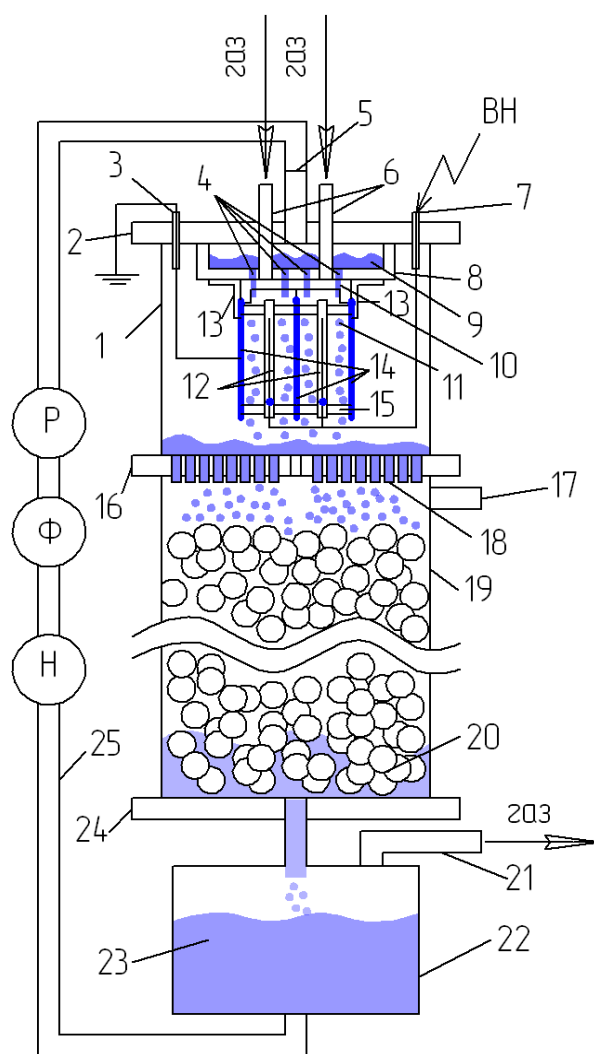


Рис. 3.19 Експериментальна установка з плоско-паралельною електродною системою

Він складався з трьох основних частин: краплиноутворювача води (КВ) 8, розрядної камери (РК) 1, в якій розміщалися КВ і електродна система (ЕС), та камери озонування (КО) 19. ЕС мала два плоских високовольтних електрода 12, кожен з котрих був вкритий з обох боків скляними діелектричним бар'єрами товщиною 1,5 мм ($\epsilon = 8$) та три заземлених плоских електродів 14 з нержавіючої сталі.

КВ та ЕС були розміщені в одному циліндричному акриловому корпусі 1, в кришку 2 якого були вмонтовані штуцери для введення води 5 та газу 6 і виводи 3, 7 для підведення напруги до ЕС. Розміри електродів 12 складали 55x70 мм², скляних бар'єрів та електродів 14 – 70x85 мм². Газовий проміжок між електродами δ визначався діелектричними вставками 15, величина котрих дорівнювала 3,36 мм.

Вода 23 з резервуару 22 насосом Н по шлангу 25 через пінопропіленовий фільтр Ф, який не пропускав частинки розміром понад 5 мк, подавалась в КВ. Витрати води становили $Q_v = 2-4$ л/хв і вимірювалися ротаметром Р. З КВ вода 9 через 48 отворів 4 в його акриловому дні, які були просвердлені чотирма рядами по 12 штук в кожному, надходила до РК. Отвори мали діаметр 1 мм, відстань між їх центрами становила 4,5 мм. Вони були розташовані вздовж середин відповідних чотирьох газових проміжків між електродами. Газ (повітря атмосферного тиску), витрати якого становили 0,36 – 1,5 л/хв, в РК вводився через чотири штуцери 5, які герметично проходили через КВ. Витрати газу Q_g , вимірювалися ротаметром, який на рис. 3.18 не показано. ЕС кріпилася до КВ двома кутиками 13. Вода витікала з отворів 4 суцільними цівками 10 довжиною 20–40 мм (в залежності від Q_v), які мали діаметр 1 мм. Цівки в подальшому перетворювались в полідисперсні краплі 11, основна маса яких мала характерний діаметр $\approx 1,7$ мм, котрі рухалась вниз зі швидкістю $v \approx 0,9-1,8$ м/с ($Q_v = 2-4$ л/хв). Під час руху частина крапель попадала на стінки газових проміжків, які є гідрофобними. Щоб запобігти утворенню на них великих крапель, що можуть утворювати водяні містки між стінками проміжку, поверхні бар'єрів на електродах 12 та електродів 15 вкриті тонким ($\approx 0,1$ мм) шаром

тканини, завдяки чому по ним вода стікала плівками ($\approx 0,15$ мм). В нижній частині РК плівкові витрати води складали $\sim 10\%$ від загальних. Параметри цівок, крапель та їх руху визначалися на основі аналізу фотознімків, зроблених камерою Cannon A630. Після проходження розрядних проміжків вода з газом накопичувалися на нижній кришці РК 16, де вони інтенсивно перемішувалися (нібито утворювався «киплячий шар води»), збільшуючи тим самим час контакту води з озоном, який генерувався ІБР), а потім через 105 отворів 18 діаметром 2 мм попадали в камеру озонування 19.

Як модельний зразок забрудненої води використовувався розчин у водопровідній воді метиленової сині.

Результати досліджень та їх аналіз. Параметри розряду.

Як показали візуальні та фотографічні дослідження імпульсний бар'єрний розряд при частотах f до ~ 300 Гц має однорідний характер, рис. 3.20.

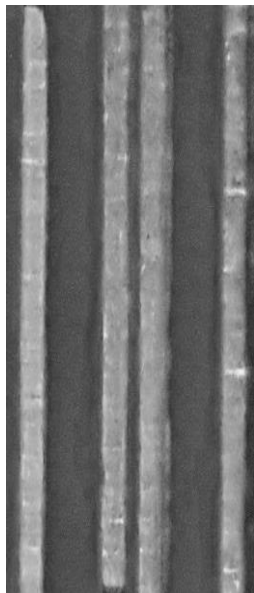


Рис. 3.20 Фото імпульсного бар'єрного розряду з частотою 200 Гц

Число ниткоподібних утворень в усіх чотирьох розрядних проміжках не перевищувало одного десятка і займало незначну площу від загальної площі

розряду. Результати, що приведені в цій роботі, отримані при амплітудах напруги імпульсів на розрядній камері $U_m \approx 15\text{--}21\text{ кВ}$. Характерний для ІБР при $U_m \approx 20,8\text{ кВ}$ вигляд осцилограм струму $i(t)$, крива 1, та напруги $u(t)$, крива 2, на РК показано на рис. 3.21. Вони були отримані при частоті повторення імпульсів $f = 100\text{ Гц}$. Слід відмітити, що в досліджуваному діапазоні $f = 25\text{--}300\text{ Гц}$ параметри осцилограм залишалися практично незмінними.

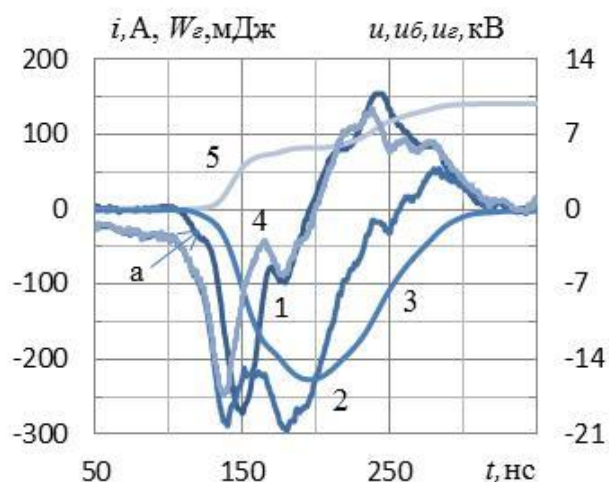


Рис. 3.21 Осцилограми струму $i(t)$, крива 1, та напруги $u(t)$, крива 2, на РК

Датчики струму ДС та напруги ДН підключались безпосередньо до розрядної камери, схема заміщення якої показана на рис. 3.22, яка використовувалася при розрахунках енергії імпульсу.

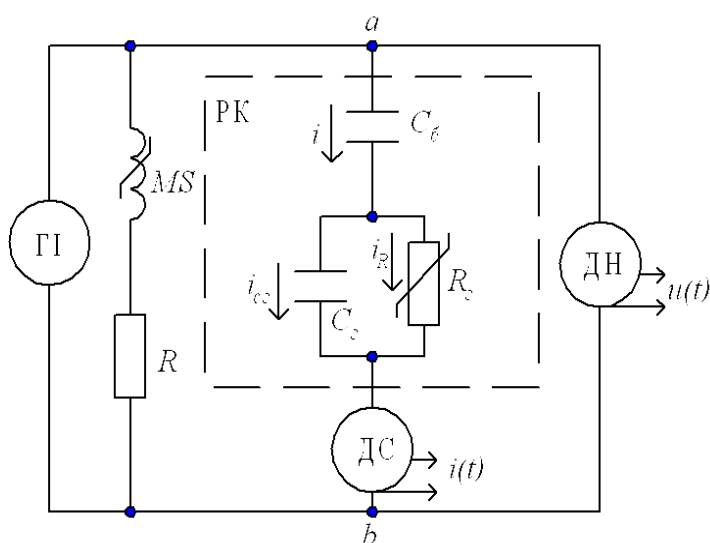


Рис. 3.22 Схема заміщення розрядної камери

На ній сумарні ємності діелектричних бар'єрів $C_6 \approx 600$ пФ та газових проміжків $C_2 \approx 60$ пФ, R_e – їх загальний опір, котрий падає з початком розряду на кілька порядків до ~ 60 Ом.

Спочатку при відносно малих напругах (до ≈ 12 кВ) струм, рис. 3.21, крива 1, має переважно ємнісний характер завдяки загальній ємності розрядної камери, величина якої складає ~ 50 пФ. При сильному збільшенні рис. 3.21 або запису осцилограм при меншому масштабі часу стає добре видимим, що при $i \approx 40$ А крутизна наростання струму (точка а, на яку вказує стрілка) зростає, що пояснюється початком іонізації газу в РК. Крива $i(t)$ свідчить, що імпульс струму складається з двох частин: прямого струму з амплітудою $I_{m1} = 270$ А тривалістю $\tau_1 \approx 100$ нс та зворотного з величинами $I_{m2} = 155$ А і $\tau_2 \approx 120$ нс. Швидкість наростання напруги під час прямого імпульсу струму становить $\approx 5,2 \cdot 10^{11}$ В/с. Для моменту часу, коли $i(t) = I_{m1}$, усереднена по площі електродів густина струму дорівнює $j = 1,7$ А/см², а усереднені по об'ємах газових проміжків розрядної камери концентрація та енергія електронів становлять відповідно $N_e = 4 \cdot 10^{11}$ см⁻³ та $T_e = 3,6$ еВ. Енергія, котра виділяється в газових проміжках за один розрядний імпульс, $W_e \approx 140$ мДж. Це проходить в два етапи: під час прямого (80 мДж) і зворотного імпульсів струму (60 мДж), крива 5. Значення N_e та T_e були визначені на основі (2.6), (2.7).

Слід відмітити, що використання скляного бар'єру з більшим значенням ε в порівнянні з акриловим дозволило за схожих з умовами роботи [52] досягати однакової енергії імпульсу при значно меншій напрузі на електродній системі (30%) завдяки зменшенню падіння напруги на бар'єрі під час імпульсного бар'єрного розряду. Це є важливим фактором, бо суттєво знижує вимоги до високовольтної ізоляції генератора імпульсів та електродної системи.

Розкладання метиленової сині.

Вплив енергії імпульсу на динаміку розкладання метиленової сині (зміну її концентрації K_{mc} в залежності від часу обробки t) при $f = 100$ Гц, $Q_g = 4$ л/хв, $Q_e = 0,7$ л/хв показано на рис. 3.23, де крива 1 відповідає енергії, що виділяється в газі

за один імпульс при $W_z = 80$ мДж (при $U_m \approx 15,4$ кВ), крива 4 – 110 мДж ($U_m \approx 17,8$ кВ), крива 3 – 140 мДж ($U_m \approx 20,8$ кВ, квадратні маркери).

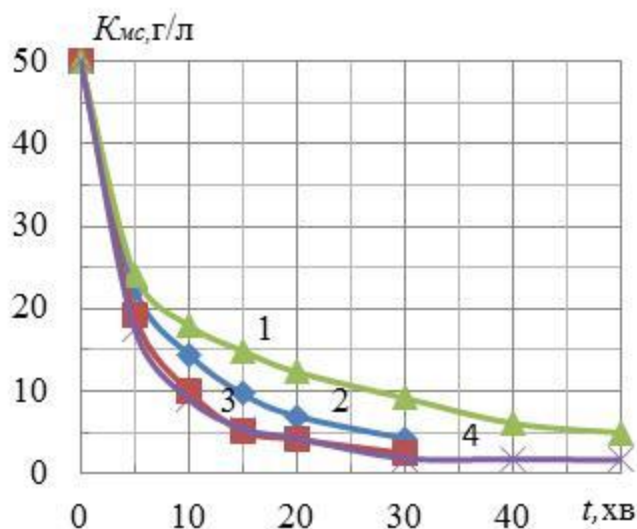


Рис. 3.23 Динаміка розкладання МС в залежності від енергії імпульсу

Рисунок свідчить, що зростання енергії імпульсу від 80 до 110 мДж призводить до прискорення розкладання метиленової сині, але подальше збільшення W_z його не змінює (криві 3, 4 практично співпадають). Найбільша швидкість розкладання $\Delta K_{мс}/\Delta t$ в усіх випадках (криві 1, 3, 4) спостерігається перші 5 хв обробки, коли концентрація $K_{мс}$ найвища, але в подальшому вона значно уповільнюється. Це можна пояснити тим, що зі зменшенням концентрації забруднювача згідно основного рівняння хімічної кінетики (1.11) буде падати швидкість розкладання метиленової сині. Таким чином, $W_z \approx 110$ мДж є оптимальною енергією імпульсу. Їй відповідає об'ємна густина енергії, що виділяється в газових проміжках, ≈ 9 мДж/см³, частина якої йде на розкладання метиленової сині.

Для визначення впливу зворотного струму на темп розкладання метиленової сині послідовно з магнітним ключем був під'єднаний опір R (Рис. 3.22), який за рахунок його зростання від 0 до 330 Ом зменшував амплітуду I_{m2} удвоє, залишаючи при однакових інших умовах практично незмінною величину $I_{m1} = 270$ А та енергію $W_{z1} = 80$ мДж, що виділилась під час прямого імпульсу

струму, але при його зворотному імпульсі енергія $W_{z2} = 28$ мДж, що майже удвічі менше ніж при $R = 0$ і темп розкладання метиленової сині, рис. 3.23, крива 2, нижче чим за відсутністю опору R , крива 3.

Витрати води та повітря в межах, при яких велись дослідження $Q_6 = 2\text{--}4$ л/хв, що в перерахунку на одну цівку води означає $\approx 0,04\text{--}0,08$ л/хв на один отвір та газу $Q_2 = 0,36\text{--}1,5$ л/хв, практично не впливали на характеристики, котрі представлені в цій роботі. Тому в подальшому всі вони приведені за однакових умов, коли $Q_6 = 4$ л/хв, $Q_2 = 0,7$ л/хв.

Вплив частоти повторення імпульсів f . Про нього можна зробити висновки на основі рис. 3.24, де кривими 1–5 показані залежності $K_{mc}(t)$ при $f = 25, 50, 100, 200$ та 300 Гц відповідно, що були отримані при $W_z = 140$ мДж.

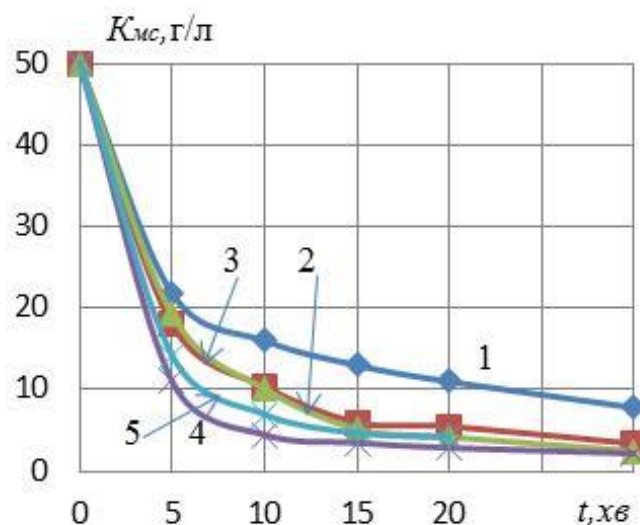


Рис. 3.24 Динаміка розкладання МС в залежності від частоти повторення імпульсів

З рисунку видно, що найповільніше метиленова синь розкладається при 25 Гц, а найшвидше при 200 Гц. Темп розкладання забруднювача в діапазоні 50 – 100 Гц майже однаковий (криві 2, 3). Те, що він при 300 Гц дещо нижчий ніж при 200

Гц, можна припустити, пов'язано зі зміною ходу плазмохімічних реакцій [53], число яких у вологому повітрі досягає кількох сотень.

Прозорість розчину метиленової сині для ультрафіолетового світла. Обезбарвлення розчину метиленової сині під дією імпульсного бар'єрного розряду свідчить про відрив від її молекули груп атомів CH_3 [25], але воно не вказує на руйнування стійких бензольних кілець (БК), що входять до її складу. Зміни величин T на довжині хвилі $\lambda = 292$ нм, якій відповідає максимум поглинання світла бензольними кільцями, в залежності від часу обробки показані на рис. 3.25.

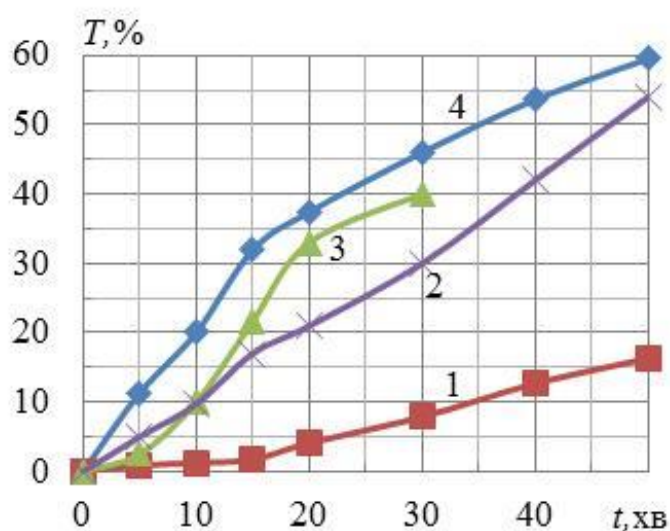


Рис. 3.25 Залежність величини T від часу обробки t

Криві 1, 3, 4 відображують залежності, що були отримані при $f = 100$ Гц при різних енергіях імпульсів (відповідно 80, 110 та 140 мДж). З рисунку видно, що підвищення W_z з 80 до 110–140 мДж приводе до ~ 4 – 6 -кратного зростання швидкості розкладання бензольних кілець. Це можна пояснити різким зростанням інтенсивності генерації OH^* зі збільшенням електричного поля в газовому проміжку, (при $W_z = 80$ мДж, амплітудне значення поля $E_z \approx 36$ кВ/см, при 10 мДж – ≈ 41 кВ/см і ≈ 49 кВ/см при 140 мДж). Надмірне зростання частоти f

приводе до зменшення величини T . Про це свідчить на рис. 3.25 крива 2, яка була отримана при 300 Гц ($W_z = 140$ мДж). Можливою причиною цього є зменшення концентрації радикалів OH^* внаслідок їх взаємодії з озоном при достатньо великих його концентраціях. На це вказують результати роботи [25].

Енергоефективність обробки води. Для умов цієї роботи значення Y розраховувалося з виразу (3.13). Залежності від частоти при $W_z=140$ мДж приведені на рис. 3.26, з якого видно, що зростання f приводе до падіння значень Y_{50} та, починаючи з ≈ 50 Гц, і Y_{90} . Подібний характер зменшення Y при відносно невеликому підйомі f (тобто збільшенні енергії, що витрачається на розряд) характерний і для інших досліджень обробки води імпульсними коронним та бар'єрним розрядами в плівковому [33] чи крапельному стані [25,28,50,51].

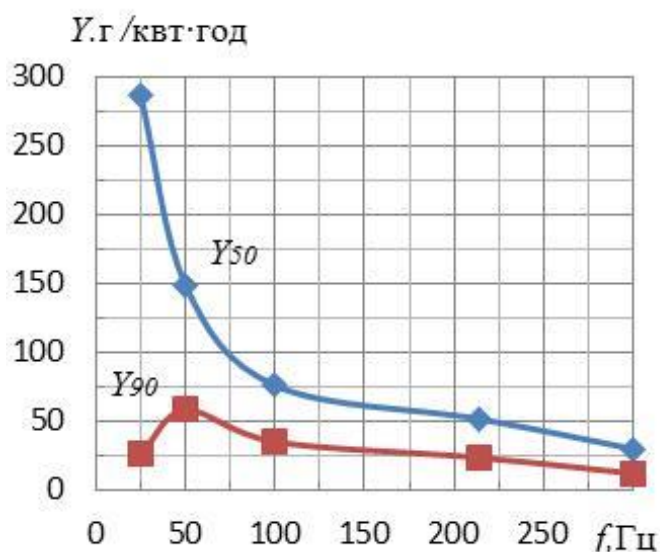


Рис. 3.26 Залежність Y_{50} та Y_{90} від частоти розряду f

Більш високі значення Y_{50} ніж Y_{90} пояснюється тим, що перші величини отримані при вищих концентраціях домішки, що ще не встигла розкластися, тому згідно (1.11) швидкість розщеплення метиленової сині для Y_{50} вища ніж для Y_{90} . Найбільші значення Y_{50} , яких було досягнуто в цій роботі $Y_{50} \approx 270$ г/квт*год, що в

кілька разів вищі за ті, що були отримані в [21,34] при обробці імпульсним бар'єрним розрядом води з домішкою метиленової сині в плівковому стані. Величину Y_{90} можна вважати більш показовою, бо вона репрезентує ступінь розкладання метиленової сині, що наближується до 100 %. За конкретних експериментальних умов максимальні значення $Y_{90} \approx 60$ г/кВт*год були досягнуті при $f = 50$ Гц, що також значно (від десятків відсотків до кількох разів) вище ніж при обробці води, забрудненої метиленової синню, імпульсним коронним розрядом [21,28,50].

Слід відмітити, що при швидкості руху краплі $v \approx 1,8$ м/с та висоті електродів 70 мм час її знаходження в міжелектродному проміжку дорівнює ≈ 40 мс. Це означає, що зі збільшенням частоти f в межах 25–300 Гц число «ударів» імпульсного бар'єрного розряду по краплі при її проходженні проміжку зростає від одного до ≈ 12 разів. Але, як показали ці дослідження, для розкладання метиленової сині найбільш енергоефективними є перші два «удари» ІБР по краплі ($f = 50$ Гц), а розщепленню бензольних кілець – чотири ($f = 100$ Гц). Це означає, що робити електродну систему із занадто довгими (по висоті) електродами немає сенсу.

Продуктивність установки та питомі енерговитрати на обробку води. Вони в цілому залежать від необхідного ступеню розкладання забруднювачів води та їх видів. Наприклад, для умов цих досліджень 50% розкладанню МС відповідає продуктивність ~ 30 л/год та питомі енерговитрати $0,19$ кВт·год/м³, а 90% – ~ 10 л/год та $0,83$ кВт·год/м³ відповідно. Слід також відмітити, що зростання кількості та довжини електродів буде сприяти підвищенню продуктивності установки за рахунок можливості збільшення числа цівок води, що витікають з краплиноутворювача води.

В цілому ж було розроблено аналог промислової установки для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом. Для практичного використання потребується збільшення пакетів електродів, які використовувались на рис. 3.19 та розробки джерела живлення більшої потужності. Також важливими

досягненнями є визначення оптимальної частоти повторення імпульсів (50 Гц) а також енергії імпульсів (в залежності від цілей обробки: чи більш проста очистка чи більш серйозна очистка з руйнуванням бензольних кілець в хімічній структурі органічного забруднювача).

В розділі 1 зазначалось, що на Y , серед всього іншого, впливає величина розгалудженості поверхні оброблюваного розчину (α) і чим вона більша – тим ефективніша обробка. В зв'язку з цим доцільно провести дослідження при яких оброблюваний розчин знаходиться в аерозольному стані.

3.4 Ефективність обробки води імпульсним бар'єрним розрядом в аерозольному стані

Обробка води в аерозольному стані є дещо специфічною. Це пов'язано з конусоподібним потоком аерозолі. Через це описані вище типи електродних систем не будуть ефективним в цьому випадку оскільки більше 50% розчину буде потрапляти на стінки електродів і стікати плівкою. Тому була розроблена установка з інакшим підходом до виготовлення електродної системи, а також зняті залежності енергоефективності імпульсного бар'єрного розряду в залежності від енергії імпульсу, частоти повторення імпульсів та концентрації домішки.

Експериментальна установка.

До неї входили розпилювач води, робоча камера (РК), в якій проходила обробка води, генератор високовольтних імпульсів напруги (ГІ), прилади для вимірювання параметрів розряду та концентрації забруднювача води, а також допоміжна апаратура (компресор, ротаметри тощо). Конструкція РК схематично представлена на рис. 3.27. В ній розміщались електродна система (ЕС1), яка мала по 18 заземлених 6 та високовольтних електродів 7, що були розташовані шістьма рядами по шість штук в кожному. Електроди представляли собою мідні дротики діаметром 0,7мм, на які були одягнені керамічні трубки діаметром 2мм, що

виконували роль діелектричного бар'єру. Для визначення впливу енергії імпульсу на ефективність обробки води в роботі також використовувалася друга більш потужна електродна система (ЕС2). В ній заземлені електроди виконані в вигляді 24 стрижнів (нержавіюча сталь) діаметром 2мм. Високовольтні електроди (24 штуки) були такі ж самі, як і в ЕС1. Відстань між сусідніми електродами δ , рис. 3.26, для обох систем була однаковою (2мм). Корпус РК був акриловий і складався з верхньої 2 та нижньої 4 кришок, котрі закривали відрізок труби 1 з внутрішнім діаметром 94мм. В даному випадку аерозоль був утворений пневматичним диспергуванням (коли рідина дробиться високошвидкісною цівкою розпилюючого газу [54]) за допомогою розпилювача 3, який мав два входи (для подачі газу і подачі води), вихідне сопло, в середині якого знаходиться голка, передбачена для регулювання витрат води. Газ підводився під тиском ~ 2 атм.

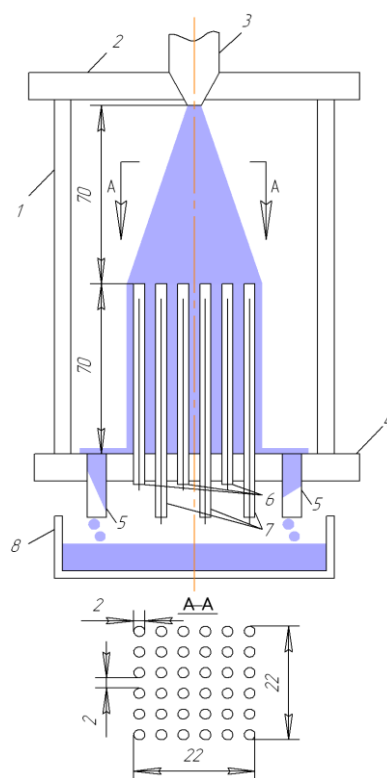


Рис. 3.27 Конструктивна схема розрядної камери для обробки води ІБР в аерозольному стані

Середній діаметр крапель становив $\sim 10 - 100$ мкм [55]. Витрати води Q_v та повітря Q_n відповідно становили 33–64 мл/хв та 2 л/хв. Початковий об'єм води, що оброблювалась ІБР, $V_0 = 150$ мл. Швидкість потоку аерозолу на зрізі розпилювача ≈ 5 м/с. Після виходу з розпилювача факел аерозолу мав конусоподібну форму, яка на відстані ≈ 70 мм переходила в циліндричноподібну, рис. 3.27, з діаметром ≈ 26 мм. З РК вода (разом з повітрям) виходила через патрубки 5 і попадала в нижній резервуар 8. Після обробки всього об'єму V_0 для аналізу відбиралась проба (3мл), а потім вода переливалась з нижнього резервуару в верхній після чого починався новий цикл її обробки.

Для створення імпульсного бар'єрного розряду використовувався генератор імпульсів, що міг забезпечувати уніполярні імпульси напруги з частотою їх повторення f до 1кГц, амплітудою до 30 кВ, тривалістю порядку 100нс та фронтом ≈ 40 нс.

Як модельний зразок забрудненої води, як і в попередніх експериментах, використовувався розчин у водопровідній воді метиленової сині. Дослідження проходило при початкових концентраціях метиленової сині $K_{омс}$ 50 та 100 мг/л.

Результати досліджень та їх аналіз. Параметри розряду.

Як показали візуальні та фотографічні дослідження імпульсний бар'єрний розряд при частотах f до ~ 300 Гц має однорідний характер. Про це свідчить рис. 3.28 ($f = 220$ Гц), на якому п'ять світлих полос – випромінення ІБР. Результати отримані при амплітудах напруги імпульсів на РК $U_m \approx 18-21$ кВ. Характерний для імпульсного бар'єрного розряду при $U_m \approx 19,5$ кВ вигляд осцилограм струму $i(t)$, крива 1, та напруги $u(t)$, крива 2, на розрядній камері показано на рис. 3.28. Вони були записані при використанні електродної системи 2 ($f = 100$ Гц). Слід відмітити, що в досліджуваному діапазоні $f = 50-300$ Гц для обох електродних систем характер осцилограм залишався практично незмінним. Сумарні ємності діелектричних бар'єрів складали $C_{\delta} \approx 360$ пФ і газових проміжків $C_2 \approx 30$ пФ (для електродної системи 2), R_2 – загальний опір газових проміжків, котрий з початком розряду падає на кілька порядків до ~ 60 Ом.

Крива $i(t)$ свідчить, що імпульс струму складається з двох частин: прямого струму тривалістю $\tau_1 \approx 100\text{нс}$ з амплітудою $I_{m1} = 180\text{А}$ та зворотного з величинами $\tau_2 \approx 120\text{нс}$ і $I_{m2} = 75\text{А}$. Енергія, котра виділяється в газових проміжках за один розрядний імпульс за час $\tau = \tau_1 + \tau_2$, $W_z \approx 72\text{мДж}$. Цей процес проходить в два етапи: під час прямого (34мДж) і зворотного імпульсів струму (38мДж), рис. 3.29, крива 3.

Значення W_z визначались на основі (2.2), (2.3), (2.4). Діелектричні бар'єри на електродах на момент кожного нового імпульсу струму завдяки підключенню магнітного ключа на виході генератора імпульсів повністю розряджені. Тому початкова напруга на бар'єрах $u_0 = 0$.

Загальна енергія імпульсу W_i визначалась за рівнянням (2.5). Її зміна представлена на рис. 3.29 кривою 4. Присутність максимуму на цій залежності пояснюється тим, що частина енергії під час прямого імпульсу струму йде на заряджання бар'єру. З рисунка видно, що в кінці імпульсу значення W_z та W_i майже однакові (різниця $\approx 1,5\%$). Це свідчить про те, що основна частина енергії імпульсу виділяється в газових проміжках.



Рис. 3.28 Фото ІБР при частоті 220 Гц

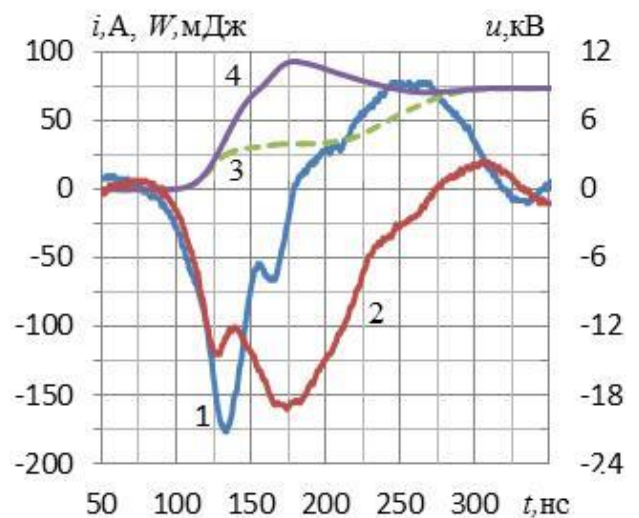


Рис. 3.29 Характерні осцилограми струму $i(t)$, крива 1, та напруги $u(t)$, крива 2

Розкладання метиленової сині.

Зміни концентрації домішки у воді $K_{мс}$ в залежності від часу її обробки t , які були визначені за умов $K_{омс} = 50$ мг/л, $Q_6 = 64$ мл/хв, $f = 100$ Гц, $W_i = 72, 36$ та 21 мДж, представлені на рис. 3.30 відповідно кривими 1–3. Значення t обчислювалось по виразу:

$$t = \frac{nV_0}{Q_6}, \quad (3.18)$$

де n – число циклів обробки, V_0 - початковий об'єм розчину.

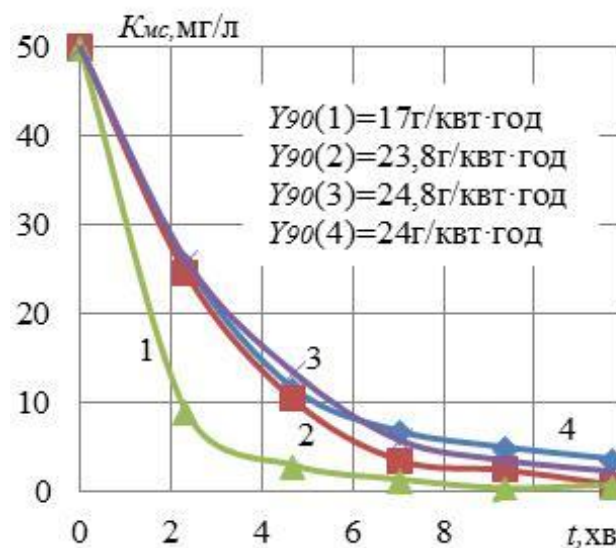


Рис. 3.30 Динаміка розкладання МС при її початковій концентрації 50 мг/л

На рисунку також показані для цих умов енергетичні виходи Y_{90} , які розраховувалися за формулою

$$Y_{90} = \frac{0,9K_{омс}Q_6}{fW_i\tau_{90}}, \quad (3.19)$$

де τ_{90} – час обробки води, при якому ступінь розкладання домішки η дорівнює 90%.

Крива 4 відображує залежність $K_{mc}(t)$, яка отримана при частоті $f = 50$ Гц ($K_{omc} = 50$ мг/л, $W_i = 36$ мДж). З рисунку витікає, що для умов $W_i = 21 - 36$ мДж та $f = 50 - 100$ Гц швидкості розкладання метиленової сині та величини Y_{90} відрізняються в незначній мірі. Зростання енергії імпульсу до 72 мДж приводить до прискореного розкладання домішки, але при цьому на третину зменшується енергоефективність імпульсного бар'єрного розряду.

Результати досліджень розкладання метиленової сині при $K_{mco} = 100$ мг/л ($Q_6 = 64$ мл/хв) відображає рис. 3.31. Вони також показали подібні закономірності залежності $K_{mc}(t)$ від частоти f та енергії імпульсу W_i . Так до зменшення величини Y_{90} в півтора рази (при однаковій енергії імпульсу $W_i = 72$ мДж) приводе зростання f з 100 Гц (крива 2) до 220 Гц (крива 3) хоча час обробки води при цьому також скорочується на чверть. Найвищі значення $Y_{90} = 32$ г/квт·год, що були одержані за умов цієї роботи, були отримані при $f = 100$ Гц, $W_i = 36$ мДж, крива 1. В цілому збільшення початкової концентрації метиленової сині з 50 до 100 мг/л приводить за схожих умов до зростання Y_{90} на $\approx 30\%$.

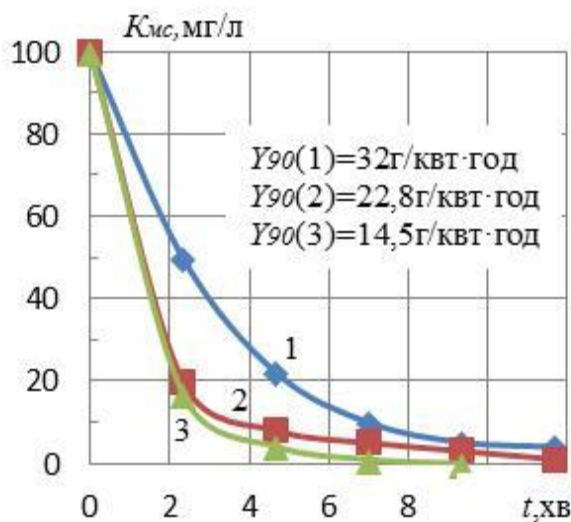


Рис. 3.31 Динаміка розкладання МС при її початковій концентрації 100 мг/л

Зменшення енергоефективності імпульсного бар'єрного розряду при зростанні f понад ~ 100 Гц та перевищенні певної межі енергії імпульсу є

характерним і для експериментальних даних в попередніх розділах, що створює певну закономірність. Прояснити таку закономірність може моделювання плазмохімічних реакцій з урахуванням усіх факторів, що впливають на енергоефективність розряду.

Величина витрат води Q_6 має суттєвий вплив на її обробку в аерозольному стані. Так зміна Q_6 з 64 до 32 мл/хв, яке відповідає зменшенню водяного контенту $\beta = Q_6 (Q_2 + Q_6)^{-1}$ в аерозолі з 3,2 до 1,6% (за об'ємом), визиває падіння величини Y_{90} майже вдвоє. Вірогідно, що зростання величини β призводить до збільшення частки поглинутих краплями розчину окисників, які генеруються розрядом. Це підтверджують дані [56]. Однак збільшення контенту при пневматичному розпиленні води викликає зростання діаметра крапель, що зменшує їх питому поверхню α . Тому повинно бути оптимальне значення β_0 , при якому енергоефективність розряду максимальна. Для умов роботи [56] $\beta_0 \approx 5\%$.

Оскільки експериментальні дослідження, описані в підпунктах 3.2, 3.3, 3.4, проводилися в подібних початкових умовах це дозволяє порівняти ці методи.

Результати обробки імпульсним бар'єрним розрядом води з домішкою метиленової сині (за схожих параметрів імпульсів, величин $f = 100$ Гц, $K_{омс} = 50$ мг/л, тощо) при різних режимах руху рідини приведені в таблиці 3.1 (рядки 1–4).

Таблиця 3.1

Характер руху води	α , м ² /л	Умови обробки	η , %	Y_{90} , г/кВт·год	W_n , кВт·год/м ³	Посилання
Плівка, 0,15мм	6,7	ІБР, МС, 50мг/л, 100Гц	90	20	2,25	[48]
Краплі, 1мм	6		90	41	1,1	[п.п. 3.3.1]
Краплі, 1,7мм	3,5		90	33	1,36	[п.п. 3.3.2]
Аерозоль, 0,01–0,1мм	600–60		90	24	1,87	[п. 3.4]
Аерозоль, 0,01–0,1мм	600–60	ІБР, МС, 100мг/л, 100Гц,	90	32	2,8	
Аерозоль, 0,01–0,1мм	600–60	ІКР, фенол, 100мг/л, 200Гц	90	22	4,1	[55]

Аерозоль, ~0,1мм	~60	БР, фенол, 100мг/л, 14,5кГц	90	2	45	[57]
Аерозоль	—	ІКР, фенол, 100мг/л, 600Гц	90	0,1	900	[58]

В ній для оцінки практичних можливостей методу обробки води імпульсним бар'єрним розряд також показані питомі енерговитрати $W_n = 0,9K_0 / Y_{90}$ на обробку 1 м^3 води при 90-відсотковому розкладанні домішки з її початковою концентрацією K_0 . Як видно з таблиці, ІБР найефективніший тоді, коли обробка води йде в крапельному стані при $d_k \approx 1 \text{ мм}$, при якій значення Y_{90} досягає 41 г/кВт·год. Це на 24% більше ніж при краплях з $d_k \approx 1,7 \text{ мм}$, що вказує на позитивну роль більшої розвиненості поверхні води. Але коли порівнювати обробку води в аерозольному та плівковому станах, для яких різниця значень α досягає одного-двох порядків, то величини Y_{90} відрізняються лиш на $\approx 20\%$ та майже удвічі менші ніж для крапель субміліметрового діаметру. Це вказує на те, що крім фактору α існують ще й інші суттєві чинники, котрі визначають енергоефективність ІБР при обробці води. Одним з таких суттєвих чинників є підсилення напруженості електричного поля на поверхні краплі. Так моделювання розподілу напруженості електричного поля в плоскопаралельному газовому проміжку при імпульсному бар'єрному розряді в розділі 2.2.1 ($\delta = 3 \text{ мм}$) показало, що коли $d_k \approx 1 \text{ мм}$ напруженість поля біля краплі сягає трикратної величини по відношенню до однорідного поля в цьому проміжку за відсутності крапель. Але це підсилення при зменшенні діаметра краплі падає і при $d_k < 0,5 \text{ мм}$ воно майже непомітне. При плівковому руху в плоскопаралельній електродній системі електричне поле в газовому проміжку однорідне, тому, незважаючи на те, що при плівковому і крапельному рухах фактори α майже однакові, для них величини Y_{90} відрізняються вдвоє.

Для порівняння енергоефективностей різних видів розрядів до таблиці (рядки 5–8) також занесені дані, що були отримані при обробці імпульсним коронним розрядом [55, 58] та бар'єрним розрядом (БР) [57] водяного аерозолі, що містить фенол – домішки, що відносно легко розкладається при озонуванні. З таблиці видно, що величини Y_{90} , які були отримані в цих роботах, сильно різняться і значно нижчі ніж при обробці імпульсним бар'єрним розрядом водного розчину метиленової сині.

Експериментальні дослідження приведені в цьому підрозділі мали на меті підтвердження висунутого в Розділі 1 про те, що чим більша величина α – тим вища ефективність обробки. Це пов'язано з тим, що глибина проникнення радикалів OH^* в оброблювану воду є вкрай низька (декілька мікрон). В усіх приведених дослідах одним з ключових завдань було створити умови для взаємодії високоактивних частинок з цільовим забруднювачем «in situ», тобто коли радикали генеруються безпосередньо в місці проходження модельного розчину. Однак, вже ж таки вирішальним в цьому процесі є не просто створення сприятливих умов «генерація – безпосередня обробка», а концентрація радикалів. Збільшення концентрація досягається шляхом підсиленням електричного поля, що, в свою чергу, збільшує кількість плазмохімічних реакцій. В цілому, можна стверджувати, що найбільш доцільним є проведення обробки води в крапельному стані ІБР при розмірі крапель субміліметрової величини, коли існує синергетичний ефект від розвиненості поверхні води та значного підсилення напруженості електричного поля біля крапель.

Висновки до розділу 3

1. Доведено можливість створення однорідного імпульсного бар'єрного розряду при наявності в розрядному проміжку крапель води та водяної плівки на електродах, а також встановлені умови його існування.

2. Серед досліджуваних електродних систем, як показали експериментальні данні, найбільш ефективною є система з паскопаралельною системою електродів. На ній отримані найбільші значення $Y_{50} \approx 270$ г/квт·год, що в кілька разів вищі за ті, що були отримані у відомих роботах при обробці ІБР води з домішкою МС.

3. З точки зору енергоефективності найбільш оптимальною частотою повторення імпульсів бар'єрного розряду є ≈ 50 Гц, при котрій енергетичний вихід для 90% розкладення забруднювача складає ≈ 60 г/квт·год. Це значно (від десятків відсотків до кількох разів) вище ніж у відомих роботах при розкладанні органічних барвників імпульсними коронним та бар'єрним розрядами.

4. Зростання об'ємної густини енергії (≈ 9 мДж/см³), що вкладається в газовий проміжок збільшує прозорість розчину для ультрафіолетового світла, що вказує на розщеплення стійких бензольних кілець, котрі входять до складу молекули метиленової сині.

5. Найбільшу частку ($\sim 80\%$) в розкладання метиленової сині вносить озон при умові використання додаткової камери озонування, в якій корисно використовується біля 70% залишкового озону, що не прореагував з забрудненою водою в розрядній камері.

6. Найбільш доцільним є проведення обробки води в крапельному стані при розмірі крапель субміліметрової величини, коли існує сумарний ефект від розвиненості поверхні води та значного підсилення напруженості електричного поля біля крапель. Енергоефективність розряду за такої умови приблизно вдвічі вища, ніж та коли обробка води ведеться в плівковому чи аерозольному станах.

7. Розроблено та досліджено аналог промислової установки для обробки імпульсним бар'єрним розрядом води в краплино-плівковому стані, яка шляхом

збільшення кількості та ширини електродів відносно просто піддається масштабуванню, при якому її продуктивність може бути збільшена на порядок і більше.

Посилання: [12-14, 21, 25, 27, 28, 33, 34, 42 - 58] див. список використаних джерел
стор. 134 - 142.

РОЗДІЛ 4

ГЕНЕРАТОР ІМПУЛЬСІВ ТА ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ КОМПЛЕКСУ ДЛЯ ОБРОБКИ ВОДИ ІМПУЛЬСНИМ БАР'ЄРНИМ РОЗРЯДОМ

Експериментальний комплекс, що був створений для дослідження електрофізичних процесів при застосуванні електророзрядної технології на основі імпульсного бар'єрного розряду для обробки води складається з ряду основних елементів, таких як генератор імпульсів (джерело живлення) зі специфічними параметрами та розрядної камери, де відбувається обробка. До комплексу також входили допоміжні елементи, такі як засоби вимірювання електричних параметрів розряду, параметрів руху води та засобів аналізу ефективності обробки. Енергоефективність комплексу в цілому визначається не тільки видом розряду, але й втратами енергії в генераторі імпульсів та взаємоузгодженістю параметрів генератора імпульсів та розрядної камери. В цьому розділі представлені результати досліджень, які спрямовані саме на підвищення енергоефективності комплексу за рахунок узгодження роботи генератора імпульсів і розрядної камери. В попередніх розділах були описані конструктивні особливості розрядних камер та опосередковано згадано про допоміжні елементи комплексу, а саме ротаметри для вимірювання витрат поступаючої води та газу, насосів для pompування розчину від резервуару до розрядної камери та подачі газу, засоби вимірювання електричних показників (осцилограф TDS 1012 з датчиками струму P6021 та напруги P1015). Витрати електричної енергії на роботу насосів не враховувались.

4.1 Генератор коротких (~100 нс) високовольтних імпульсів напруги

З точки зору енергоефективності одним з ключових завдань створення комплексу для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом є розробка джерела живлення, яке б забезпечувало генерування коротких (~100 нс) імпульсів напруги.

Це пов'язано з тим, що тривалість імпульсу з високою енергією сприяє суттєвому нагріву міжелектродного газового проміжку, який зменшує ефективність “корисних” плазмохімічних реакцій. Позитивний ефект від скорочення довжини імпульсу починає проявлятися, коли його тривалість становить менше сотень наносекунд [30]. Оптимальні параметри, яким мають відповідати поступаючі імпульси детально окреслені та обґрунтовані в ряді робіт [16-18,22]. Одними з таких параметрів є тривалість імпульсу $\sim 100\text{-}200$ нс з крутизною фронту понад $0,1$ кВ/нс. Також оптимальними величинами амплітуд імпульсів напруги є $10\text{-}30$ кВ, а частота їх повторень $10\text{-}300$ Гц, оскільки, як було показано в розділі 2.3. саме при таких параметрах імпульсному бар'єрному розряду властива однорідна форма, при якій генерується більше високоактивних елементів. Вибір джерела живлення залежить від принципу накопичення в ньому енергії, який в свою чергу може бути ємнісним, індуктивним або їх комбінацією. В ролі ключів у таких генераторах найбільш поширеними є розрядники, напівпровідникові ключі (тиристори, транзистори та інші), а також магнітні ключі [59,60]. Всі перераховані ключі мають свої позитивні сторони та недоліки. Стосовно розрядників, то вони забезпечуються простоту створення імпульсів необхідної амплітуди та тривалості (~ 100 нс) але мають вельми обмежений ресурс роботи. Після кількох сотень годин включень розрядника при номінальних навантаженнях настає значний розкид величин напруги їх спрацювання [61]. Тиристори та транзистори, у порівнянні з розрядниками, при номінальних навантаженнях мають незрівнянно більший ресурс роботи. Але вони не дозволяють отримувати короткі імпульси тривалістю ~ 100 нс та амплітудою в десятки кВ і це є їхнім головним недоліком. Що ж стосується магнітних ключів (МК), то, по-перше, вони мають великий ресурс роботи (в порівнянні з розрядниками – необмежений) при умові створення надійної ізоляції обмоток. Вони працюють за принципом магнітного стискання імпульсу. Ключовим елементом в їх роботі є час насичення осердя τ_n :

$$\tau_n = N\Delta BS / (\gamma U_m), \quad (4.1)$$

де $\Delta B = B_s - B$ – перепад магнітної індукції в осерді під час переходу від початкового B до насиченого стану B_s . U_m – амплітудне значення напруги N – кількість витків, S – переріз осердя, γ – коефіцієнт форми напруги. Недоліком магнітних ключей є те, що для отримання імпульсів тривалістю десятки-сотні нс необхідні кілька ступенів стиснення, що в свою чергу знижує ККД джерела живлення. Але цю проблему частково можна вирішити встановленням в останньому каскаді генератора імпульсів індуктивність, що комутується SOS-діодом, час відновлення яких менше ніж 100 нс.

В експериментальній роботі використовувався удосконалений генератор імпульсів, за основу якого було взято розроблений в ІЕД [62] SOS – генератор, в основі якого схема з магнітним компресором та двоконтурним накачуванням SD (SOS – diode) у вихідному каскаді генератора [63,64]. Електрична схема, що використовувалася в цих дослідженнях приведена на рис. 4.1.

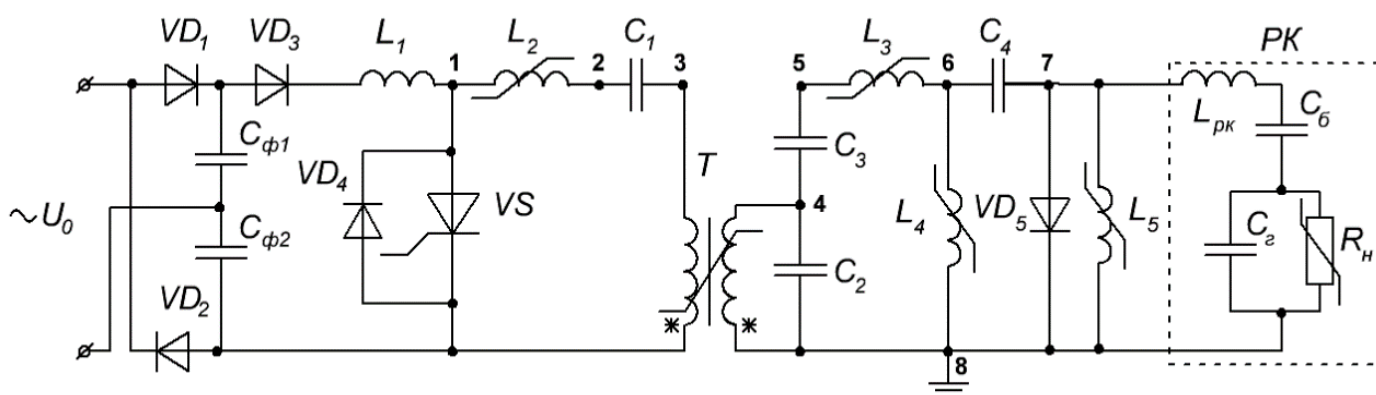


Рис. 4.1 Електрична схема генератора імпульсів

Оскільки генератора імпульсів, описаний в [62] використовувався для спеціальних цілей, котрі не вимагали роботи з напругами >12 кВ, то розроблений раніше генератор імпульсів потребував удосконалення. Через те, що для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом міжелектродний проміжок в розрядній камері має складати 3-5 мм, це потребує робочої напруги на ньому 20 - 30 кВ. Враховуючи це, замість випрямляча було застосовано схему подвоєння напруги

на вході генератора. Завдяки цьому вдалося збільшити допустиму напругу на первинній обмотці генератора імпульсів до 700 В. Це дозволило підвищити напругу на виході генератора до 30 кВ. Вдосконалення генератора імпульсів цим не обмежуються, оскільки збільшення напруги в низьковольтній частині призводить до відхилень в режимі роботи елементів схеми в високовольтній частині. Аналіз удосконалень буде проведено в наступних пунктах.

В цілому ж генератор імпульсів складається з первинного ємнісного накопичувача енергії з тиристорним комутатором (VS), магнітного компресора (у на основі нелінійних індуктивностей L_3 , L_4) та напівпровідникового переривача струму на SD (VD_5) у вихідному індуктивному накопичувачі енергії.

Параметри елементів електричної схеми:

L_1 – осердя з трансформаторного заліса, індуктивність – 1 Гн; L_2 – M1000HH K41x24x11 (5 кілець, $N = 6$); L_3 - M1000HH K55x32x9 (14 кілець, $N = 11$); L_4 - M1000HH K55x32x9 (10 кілець, $N = 5$); трансформатор Т – МН-11Н 65/40/25 (4 кільця, число витків первинної обмотки – 1, вторинної – 28). Конденсатори: C_1 – К78-2-1500 В - 0,15 мкФ (22 паралельно); C_2, C_3 – КВИ-3 – 2200 пФ – 10 кВ (2 паралельно); C_4 – КВИ-3 – 2200 пФ – 10 кВ (2 послідовно). Діоди: VD_4 – HFA30PB120PBF; VD_5 – плата з двох паралельних гілок, в кожній з яких послідовно включені 30 діодів HFA30PB120PBF, що виконують функцію SD з робочою напругою до 36 кВ. Слід сказати, що для проявлення у діодах SOS – ефекту (обривання зворотного струму за час в десятки нс) потрібно, щоб прямий імпульс струму був не довший ніж 100-400 нс.

Принцип роботи електричної схеми на рис. 4.1 полягає в наступному: при включенні тиристора VS імпульсом управління попередньо заряджений конденсатор C_1 починає розряджатися через трансформатор Т та індуктивність L_2 , осердя якої через 1,5 мкс насичується. Після цього розрядний струм I_{C1} починає стрімко наростати і досягає амплітудного значення (сотні ампер). Тривалість імпульсу струму I_{C1} складає 4-5 мкс. За цей час енергія від C_1 через трансформатор Т спочатку передається в конденсатор C_2 , а потім через $\approx 2,5$ мкс, коли включаються магнітні ключі L_3 , L_4 , і в конденсатор C_3 . За час дії імпульсу I_{C1}

напруга на C_2 , C_3 досягає десятка кВ. Після закінчення цього імпульсу майже одночасно насичується осердя T і за ≈ 750 нс відбувається перезарядка C_2 , внаслідок чого напруга на ланцюжку $C_2 - C_3$ зростає до ≈ 17 кВ. Під дією цієї напруги за ≈ 800 нс перемагнічується осердя L_3 і починається етап прямої накачки SOS-діоду (VD_5). Вона проходить по ланцюжку $C_2-C_3-L_3-C_4-VD_5$ (перший контур). Коли напруга на конденсаторі C_4 досягає максимуму, спрацьовує магнітний ключ L_4 і по ланцюжку $C_4-L_4-VD_5$ (другий контур) здійснюється зворотна накачка SD. При цьому індуктивність насичення L_4 виконує роль індуктивного накопичувача енергії. Проходження струму через SD в зворотному напрямі триває близько 20 нс. Після цього починається етап обривання струму. За час $t \approx 40$ нс струм через SD зменшується до нуля. В момент початку обривання струму напруга на SD U починає стрімко (крутизна фронту $\sim 10^{11}$ В/с) збільшуватися і досягає амплітудного значення. Ця напруга прикладається до розрядної камери внаслідок чого відбувається розрядка C_4 на C_6 і C_2 . Підключення розрядної камери до джерела живлення в незначній мірі ($\sim 10\%$) впливає на амплітуду струму через SD, але суттєво змінює параметри імпульсу напруги на навантаженні. Розрядна камера виступає в ролі розрядника, який «обрізає» напругу на SD після початку обривання зворотного струму через нього.

Як було зазначено, у генераторів на основі стискання імпульсів за допомогою використання нелінійних індуктивностей має місце зниження ККД джерела живлення внаслідок втрат на перемагнічування осердь магнітних ключів. В роботі [62] було показано в кількісному вигляді втрати енергії на ключових елементах електричної схеми генератора імпульсів в процесі формування окремого імпульсу. Коефіцієнт передачі енергії при цьому від первинного накопичувача енергії до його навантаження у вигляді розрядної камери з імпульсним бар'єрним розрядом складав 20 %. Удосконалений генератор імпульсів в цьому плані має покращені показники, а саме загальний коефіцієнт передачі енергії в розрядну камеру складає $\sim 35\%$.

При аналізі роботи генератора імпульсів стало зрозуміло, що внаслідок неузгодженості його окремих ланок в низьковольтній та високовольтній частинах

після формування та проходження окремого імпульсу частина енергії повертається через імпульсний трансформатор до низьковольтової частини схеми і розсіюється на її елементах. Ця енергія складає приблизно 30 % від тієї, яка надійшла з електричної мережі на формування окремого імпульсу.

Таким чином для підвищення енергоефективності комплексу доцільно налагодити взаємоузгодження ПІ та РК шляхом підбору їх оптимальних електричних та конструктивних параметрів, а також узгодити роботу внутрішніх елементів схеми генератора імпульсів.

4.2 Взаємоузгодження вихідної ланки генератора імпульсів з робочою камерою

При розгляді енергоефективності технології на основі імпульсного бар'єрного розряду при його дії на забруднену воду як критерій ефективності було обрано енергетичний вихід Y , що оцінював ефективність споживання енергії в розрядній камері. Однак на практиці при визначенні енергоефективності комплексу потрібно враховувати втрати енергії в джерелі живлення та витрати на допоміжне обладнання (генератор кисню, компресор, вентилятор тощо). Тому в питанні підвищення енергоефективності установки зосередження уваги тільки на збільшенні енергетичного виходу не є достатнім. На рівні з цим для промислової установки висувається необхідність забезпечення мінімізації витрат енергії при передачі від електричної мережі до розрядної камери. Оскільки досить обґрунтованим рішенням є використання наносекундних генераторів імпульсів на основі комбінації ємнісних та індуктивних накопичувачів, то постає задача оптимізації процесів використання енергії. Формування та передача імпульсів між ланками в генераторах з магнітною компресією добре вивчені [65]. Труднощі виникають тоді, коли навантаженням вихідної ланки генератора стає газовий електричний розряд, вольтамперна характеристика якого залежить від багатьох факторів: тиску та температури газу, форми електродів, наявності діелектричного бар'єру, передіонізації [66,67,68]. В розумінні та оптимізації загальних

характеристик електророзрядного пристрою допомагає моделювання розряду в поєднанні з генератором імпульсів. Є кілька підходів до моделювання розряду. Найбільш коректні результати можна отримати, якщо зміну в часі опору робочої камери обчислювати шляхом рішення диференціальних рівнянь руху заряджених елементарних частинок, що утворюються внаслідок багатьох плазмохімічних реакцій, які відбуваються в газовому розряді. Але такий шлях дуже складний і більш підходить при електрофізичних дослідженнях [69]. Для практичних розробок при моделюванні як робочої камери, так і інших нелінійних елементів електричної схеми використовують апроксимаційні рівняння. Ці рівняння отримують на основі експериментальних та розрахункових даних [66,67]. У вирішенні поставленої задачі було обрано саме цей шлях.

При розробці моделі були використані параметри генератора імпульсів, описаного в розділі 4.2 та розрядної камери, описаної в підрозділі 3.3.1. Камера, в якій проходила обробка води імпульсним бар'єрним розрядом, була коаксіального типу з газовим проміжком, величина якого $\delta = 3,2$ мм. Вода в ньому рухається в вигляді крапель з характерним діаметром 1 мм та плівок по його стінкам товщиною $\sim 0,1$ мм. Ємність діелектричного бар'єру (з відносною діелектричною проникністю $\epsilon \approx 4$) $C_6 = 360$ пФ. Ємність газового проміжку розрахована згідно його геометричних розмірів і склала $C_2 = 50$ пФ, але присутність в ньому води збільшувало її згідно вимірювань до ≈ 120 пФ.

В роботах [66, 67] було розглянуто питання узгодження генератора імпульсів, побудованого по аналогічному принципу до приведеного на рис. 4.1, з навантаженням у вигляді коронного розряду. В них при розрахунках в еквівалентній електричній схемі розряд представлявся як нелінійний опір, вольт-амперна характеристика якого розраховувалася на основі моделювання та експериментальних даних. Але у випадку імпульсного бар'єрного розряду наявність в розрядному колі ємності діелектричного бар'єру сильно ускладнює такі розрахунки. Тому, спираючись на експериментальний досвід роботи з імпульсним бар'єрним розрядом, шляхом моделювання було досліджено алгоритм узгодження параметрів вихідної ланки генератора імпульсів та робочої

камери. Моделювання спільної роботи вихідної ланки джерела живлення і електродної системи виконано в програмному продукті Micro-cap 12 в режимі розрахунку перехідних процесів. Нелінійні елементи задавались кусочним методом в залежності від часу за допомогою функції Хевісайда, функції знаку або умовного оператора «якщо». Моделювання проходило для інтервалу часу 0 – 400 нс з кроком 0,01 нс.

На рис. 4.2 показані характерні для імпульсного бар'єрного розряду при реальних експериментальних дослідженнях [52] осцилограми напруги $u_e(t)$ (крива 4) та струму $i_e(t)$ (крива 3) через розрядну камеру, а також отримані при моделюванні осцилограми напруги $u(t)$ (крива 2) та струму $i(t)$ (крива 1).

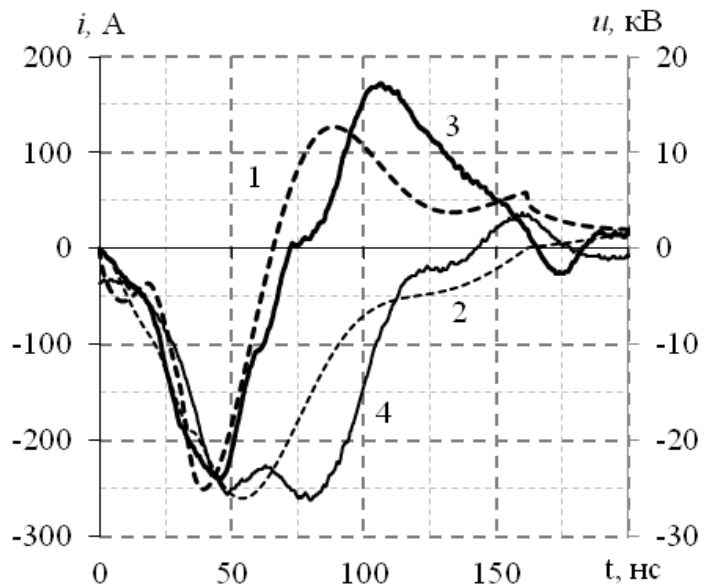


Рис. 4.2 Характерні при реальних експериментальних дослідженнях осцилограми напруги $u(t)$ та струму $i(t)$ через розрядну камеру

Розрахунки проводилися при початковій напрузі $U_{cl}=29$ кВ на конденсаторі $C_1=1,1$ нФ. Ці величини відповідали умовам експерименту [52], в якому були записані осцилограми струму $i_e(t)$, рис. 4.2, крива 3, через РК та напруги $u_e(t)$, крива 4, на ній. Імпульс струму складається з двох частин: прямого струму з амплітудою $I_{m1} \approx 240$ А тривалістю $\tau_1 \approx 70$ нс та зворотного з величинами $I_{m2} \approx 160$ А і $\tau_2 \approx 100$ нс. Амплітуда напруги $u_e(t)$ під час прямого імпульсу струму

досягає $U_{m1} = 25,6$ кВ, а енергія, що виділяється в газовому проміжку за один імпульс $W_e = 93$ мДж. Порівняння результатів моделювання осцилограм струму $i_1(t)$, крива 1, та напруги на РК $u_1(t)$, крива 2, показує їх якісно однаковий з експериментальними характер. Так розрахований струм $i_1(t)$, як і експериментальний $i_e(t)$, має пряму та зворотну частини, причому їх амплітудні значення та тривалості τ_1 , τ_2 відрізняються лише на $\sim 4\text{--}10\%$. Також близькі між собою розрахункова $u_1(t)$ та експериментальна $u_e(t)$ зміни в часі напруги на РК. Обчислена енергія імпульсу, що виділяється в газовому проміжку $W_1 = 91,9$ мДж, практично співпадає з експериментальним значенням W_e .

Високовольтна частина генератора імпульсів (від схеми на рис. 4.1) зі схемою заміщення розрядної камери показана на рис. 4.3.

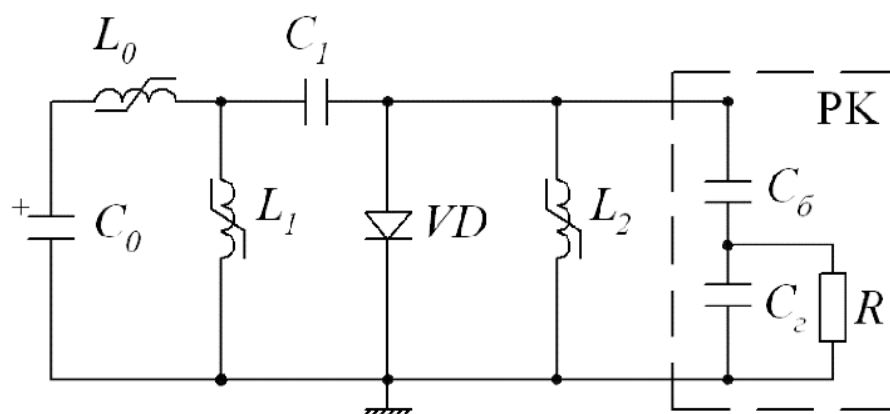


Рис. 4.3 Високовольтна частина генератора імпульсів зі схемою заміщення розрядної камери

Вона функціонує наступним чином. Коли висока напруга на конденсаторі C_0 , який заряджається від імпульсного трансформатора (на схемі не показаний), досягає певного рівня, спрацьовує магнітний ключ $МК_0$ (позначений на схемі L_0). Після цього через діод VD заряджається конденсатор з ємністю $C_1 = C_0$. Коли C_1 повністю зарядився, включається другий $МК_1$ (індуктивність L_1) і він через цей ключ та діод VD починає розряджатися до моменту часу $t \sim 20$ нс, після якого струм через діод стрімко зменшується завдяки відновленню його зворотного опору. В цей момент напруга на L_1 змінює свій знак, після чого сумарна напруга

від C_1 та L_1 прикладається до РК, схема заміщення якої на рис. 4.3 представлена ємностями діелектричного бар'єру C_6 і газового проміжку C_7 , опір якого R має нелінійний характер. Після проходження розрядного імпульсу струму через РК ємність C_6 залишається зарядженою. Для її розрядження щоб підготувати РК до наступного імпульсу, використовується МК₂ (індуктивність L_2), який включається через час $\tau \approx 80$ нс після подачі на РК імпульсу. За цей час осердя МК₂ стає насиченим, його індуктивність різко зменшується і він шунтує РК. Завдяки цьому розряджається бар'єрна ємність, а частина накопиченої в ній енергії утилізується в газовому проміжку.

Аналіз літературних даних [66, 67] та власних експериментальних даних [52] сумісної роботи генератора імпульсів з розрядною камерою, в якій проходить імпульсний бар'єрний розряд, показав, що в найбільшій мірі на ефективність передачі енергії в розрядну камеру впливає узгодженість параметрів камери та вихідної ланки генератора, до якої відносяться частина схеми на рис. 4.3. (без включення до неї C_0 та L_0). Тому для моделювання була обрана схема, яка показана на рис. 4.4.

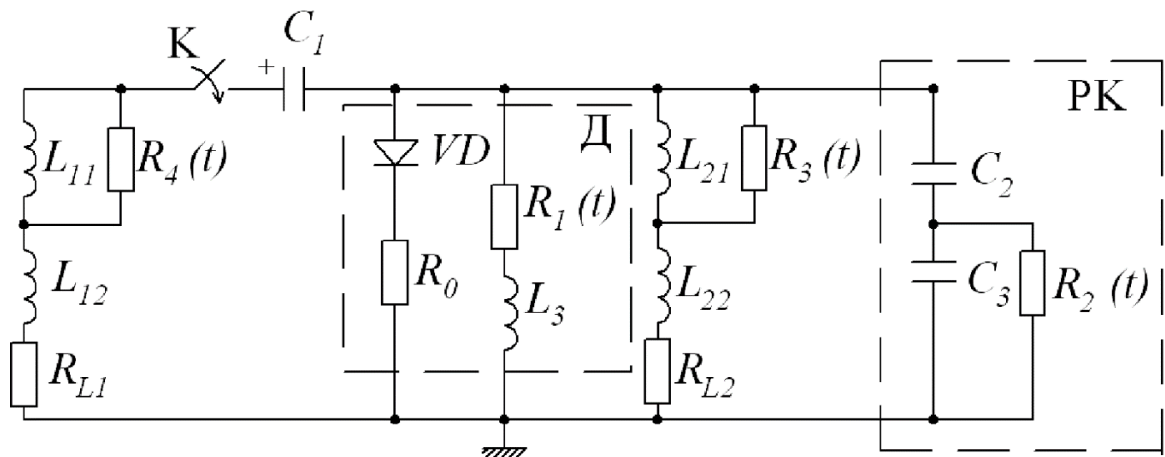


Рис.4.4 Електрична схема генератора імпульсів для виконання моделювання

В ній МК₁ (L_1 на рис. 4.3) представлена індуктивностями намагнічування $L_{11}=3$ мкГн і насичення $L_{12}=1$ мкГн та опором $R_4(t)$, що змінюється в часі t по закону

$$R_4(t) = \begin{cases} t \leq 20 \text{ нс}, & 10^3 \cdot (1 - 5 \cdot 10^7 \cdot t) + 0,001 \text{ Ом} \\ t \geq 20 \text{ нс}, & 0,001 \text{ Ом.} \end{cases} \quad (4.2)$$

Таким же чином симулювалася зміна в часі індуктивності L_2 , рис.1, при намагнічуванні її осердя. На рис.4.4 $L_{21} = 2,5 \text{ мГн}$, $L_{22} = 5 \text{ мкГн}$, опір $R_3(t)$

$$R_3(t) = \begin{cases} t \leq \tau, & 200 \cdot (1 - t/\tau) + 0,001 \text{ Ом} \\ t \geq \tau, & 0,001 \text{ Ом,} \end{cases} \quad (4.3)$$

де τ – час включення МК2. В розрахунковій схемі, рис. 4.4, послідовно з індуктивностями для врахування омичних втрат енергії включені опори R_{L1} та R_{L2} по 1 Ом. Діод VD , рис. 4.3, симулювався блоком Д, рис. 4.4, в якому є дві паралельні ланки. В першу ланку входять VD – ідеальний діод, що має нескінченно великий опір для зворотного струму, та $R_0 = 2 \text{ Ом}$ – опір цього діоду для прямого струму. Друга ланка складається з індуктивності $L_3 = 0,6 \text{ мкГн}$ та опору $R_1(t)$, який в залежності від часу t після замикання ключа К дорівнює

$$R_1(t) = \begin{cases} t \leq 20 \text{ нс}, & 10 + 0,65 \cdot 10^9 \cdot t \text{ Ом} \\ 20 \leq t \leq 30 \text{ нс}, & 23 + 12,2 \cdot 10^9 (t - 20 \cdot 10^{-9}) \text{ Ом} \\ t \geq 30 \text{ нс}, & 145 + 60 \cdot 10^9 (t - 30 \cdot 10^{-9}) \text{ Ом.} \end{cases} \quad (4.4)$$

Також приймалося: $C_2 = C_6 = 360 \text{ пФ}$, $C_3 = C_7 = 120 \text{ пФ}$, а опір газового проміжку під час розряду симулюється виразом

$$R_2(t) = \begin{cases} t \leq 20 \text{ нс}, & 10^5 \text{ Ом} \\ 20 \leq t \leq 25 \text{ нс}, & 10^5 \cdot \exp[-1,1043 \cdot 10^9 \cdot (t - 20 \cdot 10^{-9})] \text{ Ом} \\ 25 \leq t \leq 35 \text{ нс}, & 400 \cdot \exp[-2,3026 \cdot 10^8 \cdot (t - 25 \cdot 10^{-9})] \text{ Ом} \\ t \geq 35 \text{ нс}, & 40 \text{ Ом.} \end{cases} \quad (4.5)$$

Щоб додатково перевірити достовірність розробленої моделі, були виконані розрахунки для іншої, суттєво відмінної за своїми параметрами РК₁ з меншою величиною газового проміжку ($\delta_1 = 0,7$ мм), на яку від ГІ подавався імпульс з амплітудою 13 кВ. Ці розрахунки також показали подібне кількісне узгодження результатів моделювання з експериментальними даними. Оскільки моделювання дає задовільне для практичного використання узгодження розрахункових та експериментальних результатів по основним параметрам розряду (амплітуди струму і напруги та енергії імпульсу), її було використано для оцінки впливу елементів схеми на ефективність передачі енергії від вихідної ланки ГІ до РК.

Результати моделювання показали, що енергія, яка виділяється в газовому проміжку ($W_1 = 91,8$ мДж), становить лише 20% від тієї енергії, що була накопичена в конденсаторі C_1 перед початком імпульсу ($W_{C1}=0,5C_1U_{C1}^2 = 462$ мДж). Для визначення оптимальних параметрів електричної схеми, за яких коефіцієнт передачі енергії $\eta = (W_1/W_{C1}) \cdot 100\%$ від вихідної ланки ГІ до РК був би максимальним, спочатку були виконані розрахунки впливу ємності діелектричного бар'єру C_2 . На практиці величину C_2 , яка пропорційна $\varepsilon S_e/\delta_\delta$, можна змінювати за рахунок відносної діелектричної проникності ε матеріалу бар'єру, його товщини δ_δ та площі електродів S_e . Але можливості регулювання за рахунок проникності та товщини бар'єру δ_δ обмежені. Це пояснюється тим, що при $\varepsilon > 10$ знижується здатність ІБР генерувати окислювачі [30], а нижня межа товщини бар'єру δ_δ визначається його електричною міцністю. Тому найбільш придатний метод регулювання ємності C_2 за рахунок площі електродів РК. Такі обчислення при зміні площі S_e були проведені. При цьому враховувалося, що при зміні величини C_2 пропорційно змінюється ємність газового проміжку C_3 . Результати розрахунків в вигляді залежності $W_1(K_1)$, де $K_1 = C_2/360 = C_3/120$ – ємності C_2 , C_3 в відносних одиницях, представлені на рис. 4.5 кривою 1, з якої слідує, що при $K_1 \approx 8$, тобто при збільшенні площі електродів в вісім раз, ефективність передачі енергії в РК досягає максимуму $\eta = 57\%$, тобто збільшується майже втричі.

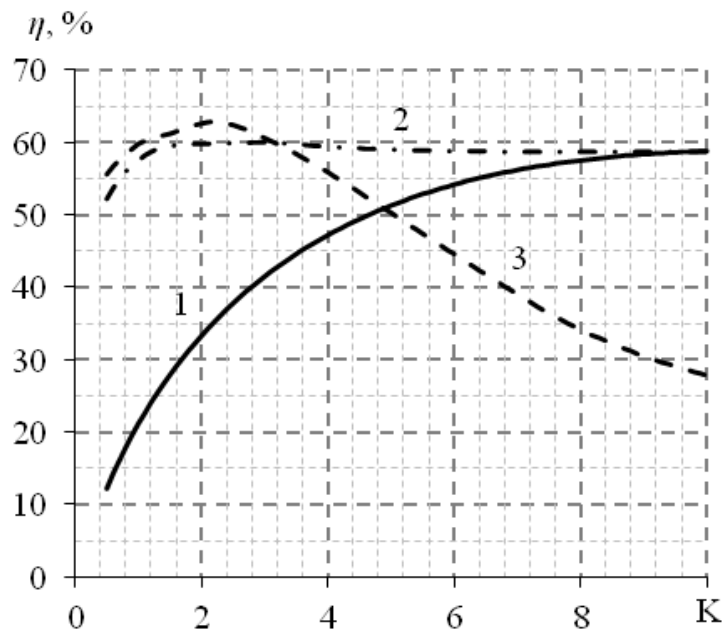


Рис.4.6 Залежності $W_1(K_1)$, $\eta(K_2)$ та $\eta(K_3)$

Таким чином, оптимальне співвідношення ємності діелектричного бар'єру робочої камери до вихідної ємності генератора імпульсів $k = 8C_0/C_1 \approx 2,6$. Слід відзначити, що це значення відрізняється від тих, котрі є оптимальні при передачі енергії в магнітних генераторах імпульсів, що мають резистивне навантаження ($k=1$ [65]) чи нелінійне в вигляді коронного розряду ($k \approx 1,2$ [68]).

На узгодженість ГІ та РК також впливають величини L_{22} і L_{12} . Це підтверджують залежності $\eta(K_2)$ та $\eta(K_3)$ (рис. 4.5), які показано відповідно кривими 2 та 3. Перша з них віддзеркалює вплив індуктивності розсіювання магнітного ключа L_2 . Величина K_2 показує кратність значень L_{22} по відношенню до 5 мкГн. Таким же чином K_3 є індуктивність розсіювання L_{12} в відносних одиницях (по відношенню до 1 мкГн). Залежність $\eta(K_2)$ розрахована при $K_1 = 8$, $K_3 = 1$, а $\eta(K_3)$ – при $K_1=8$, $K_2 = 3,5$. Криві $\eta(K_2)$ та $\eta(K_3)$ свідчать, що оптимальні значення $K_2 \approx 3,5$, а $K_3 \approx 2$. при яких (та $K_1=8$) коефіцієнт η сягає 62%. Однак при виборі величин K_2 , K_3 слід враховувати такі фактори. По-перше, оскільки в діапазоні змін $K_2 = 1 - 4$ коефіцієнт η практично один і той же, то з метою

бажаного зменшення часу розрядження бар'єрної ємності C_6 доцільно вибирати менші значення індуктивності L_{22} , тобто $K_2 = 1$. По друге, зростання L_{12} приводить до небажаного зменшення пропорційно $(L_{12})^{0,5}$ швидкості наростання напруги du/dt на фронті імпульсу. Тому, враховуючи що при $K_3=1 - 3$ індуктивність L_{12} мало впливає на величину η , оптимальним слід вважати $K_3=1$.

Узгодженість параметрів вихідної ланки ГІ та РК також створює кращі умови для збільшення ефективності розряду і функціонування елементів схеми. На рис. 4.6 представлені осцилограми струмів i_1 (1), i_2 (3) та напруг u_1 (2), u_2 (4) на РК відповідно для першого (неузгодженого) та другого (узгодженого) варіантів.

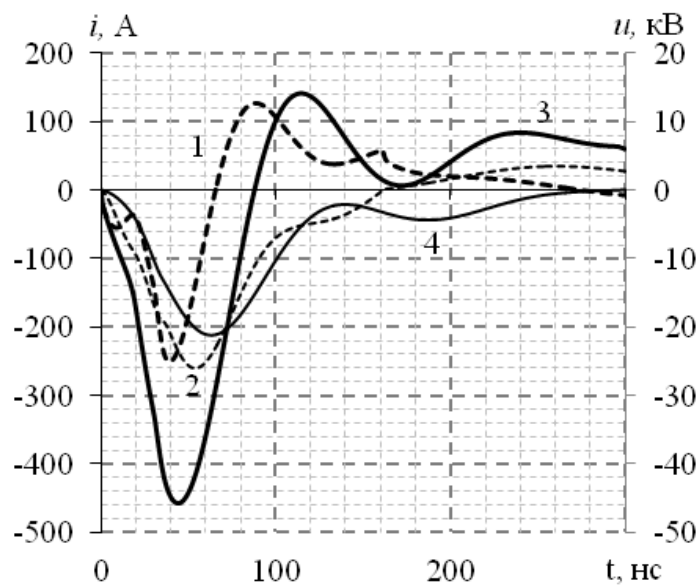


Рис.4.6 Осцилограми струмів i_1 , i_2 та напруг u_1 , u_2 на РК відповідно для першого (неузгодженого) та другого (узгодженого) варіантів

Як видно з рисунку, при узгодженій роботі амплітуда розрядного струму зростає вдвічі. За рахунок цього, як показало обчислення, величина заряду, що переноситься струмом під час прямого імпульсу струму, зростає втричі. Цей результат є важливим тому, що при цьому збільшується кількість утворених активних частинок в розрядному проміжку, котра пропорційна такому заряду.

Передача енергії в розрядний проміжок проходить під час прямої та зворотної частини імпульсу струму. На рис. 4.7 показані залежності енергій $W_1(t)$ та $W_2(t)$, що виділяються в розрядному проміжку в першому, крива 1, та другому, крива 2, варіантах.

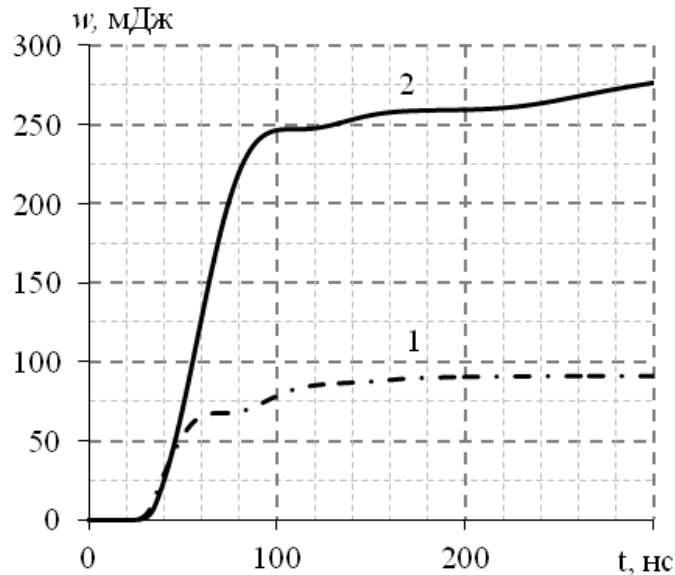


Рис.4.7 Залежності енергій $W_1(t)$ та $W_2(t)$, що виділяються в розрядному проміжку

Частка енергії, що виділяється при прямому ($t \lesssim 65$ нс) та зворотному ($t \gtrsim 65$ нс) імпульсах, в першому варіанті становить $\approx$ відповідно 60% та 40%, в другому –90% (при $t \lesssim 90$ нс) та 10% ($t \gtrsim 90$ нс). Розподіл енергії в узгодженій схемі W_2 кращий, бо в ньому менша частка непродуктивних витрат енергії в РК при проходженні через неї зворотного струму. Ці втрати мають тепловий характер і обумовлені тим, що зворотний струм підтримується електричним полем в газовому проміжку, що недостатньо сильне для ефективної генерації в ньому окиснювальних частинок. Окрім цього, як показало моделювання, в другому варіанті втрати енергії в індуктивності L_2 становлять лише 2 мДж, що в 7,5 разів менше, ніж в першому варіанті.

Окрім згаданого, узгодженість електричної схеми значно покращує умови роботи діода VD, бо різко зменшує на нього теплове навантаження. Це підтверджує моделювання струму i_θ , що проходить через діод, та втрат в ньому

енергії W_δ за час імпульсу. Результати розрахунків, які представлені на рис. 4.8, показують, що в узгодженій схемі амплітуда i_δ , крива 2, вдвічі менша ніж в узгодженій, крива 1, а втрати W_δ – майже втричі (відповідно криві 4 та 3).

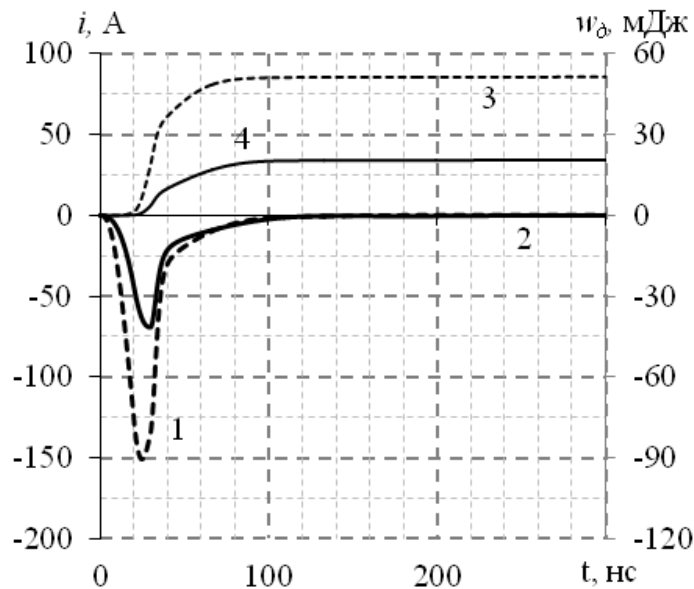


Рис.4.8 Осцилограми струмів через VD та величини втрат енергії на ньому при узгодженому та неузгодженому варіантах

4.3 Узгодження сумісної роботи магнітного ключа у вихідному каскаді генератора імпульсів з розрядною камерою

Оскільки магнітний ключ у вихідному каскаді генератора імпульсів є принципово необхідним для нормального функціонування імпульсного бар'єрного розряду і час його включення суттєво впливає на ефективність передачі енергії в розрядну камеру, то в цьому підрозділі більш детально розглянемо узгодження магнітного ключа L_5 на рис. 4.1 і розрядної камери.

В генераторах імпульсів, за принципом роботи, подібним до описаного в попередніх розділах зазвичай застосовуються однополярні імпульси напруги [70], тому після проходження імпульса струму імпульсного бар'єрного розряду на діелектричному бар'єрі C_6 (рис. 4.1) залишається електричний заряд, який

створює електричне поле, яке направлене проти поля, створеного зовнішнім джерелом. За час дії імпульса залишковий заряд не встигає зменшитись до величини, що не впливає на наступний розряд [71,72]. Час розряджання бар'єра залежить від електричної схеми джерела живлення, матеріалу бар'єра, властивостей середовища в розрядній камері тощо. Одним із способів вирішення цієї проблеми є шунтування розрядної камери магнітним ключем [34], індуктивний опір якого в насиченому стані зменшується в сотні разів, що дає можливість розрядити діелектричний бар'єр до початку наступного імпульса і утилізувати енергію, що накопичилася в ньому. Методика розрахунку магнітного ключа описана в [65] і дає гарні результати у випадку, коли довжина імпульсів напруги не занадто мала ($\sim 1\text{ мкс}$). Для імпульсів наносекундного діапазону під час розрахунку часу насичення τ_n магнітного ключа має враховуватись магнітна в'язкість матеріалу його осердя, що відсутнє в [65]. Крім того, необхідно брати до уваги, що включення магнітного ключа проходить не миттєво, а впродовж деякого часу, який залежить від форми імпульсу напруги на ньому. Тому була розроблена методика розрахунку та підбору параметрів магнітних ключів для роботи в наносекундному діапазоні тривалості імпульсів, котрі призначені для розряджання діелектричного бар'єру під час уніполярного бар'єрного розряду та підвищення внаслідок цього вкладеної в розряд енергії. Для аналізу та узгодження сумісної роботи джерела живлення з розрядною камерою треба мати електричну схему заміщення. Схему заміщення генератора імпульсів і розрядної камери показано на рис. 5. Існує декілька варіантів схеми заміщення розрядної камери [51] однак з об'єктивних причин для аналізу експериментальних даних і в процесі моделювання була обрана саме така (рис. 4.9). Це пояснюється тим, що при відсутності іонізації повітря в газовому проміжку, тобто коли напруга на газовому проміжку менша за напругу іонізації, через нього протікає ємнісний струм (фактично газовий проміжок являє собою конденсатор). Однак в момент, коли напруга на газовому проміжку досягає величини напруги іонізації в газі розпочинаються процеси стрімкої зміни його фізичних властивостей, в тому числі опору, який є різко нелінійним і струм, який протікає має активний характер

(ємність газового проміжку замінюється нелінійним опором, який залежить від зміни властивостей міжелектродного газу).

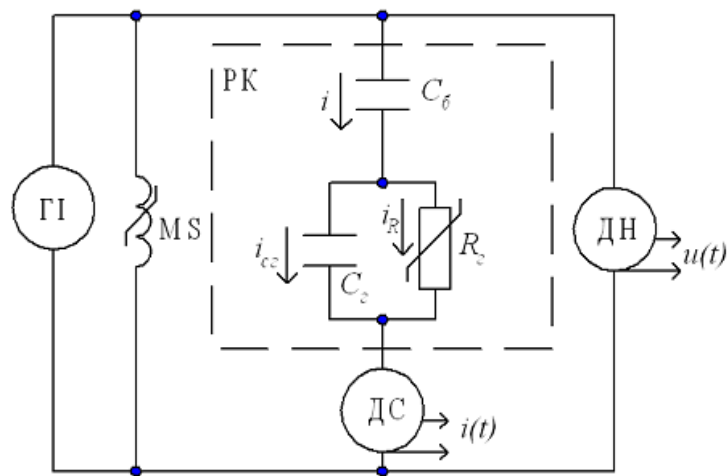


Рис. 4.9 Схема заміщення генератора імпульсів і розрядної камери

$ГІ$ – генератор імпульсів (джерело живлення), MS – магнітний ключ (L_5 на рис. 4.1.), $ДС$ – датчик струму Р6021, $ДН$ – датчик напруги Р6015, C_δ – ємність бар'єру, C_γ – ємність газу ($C_\delta = 600$ пФ, $C_\gamma = 60$ пФ)

Однією з основних характеристик магнітного ключа, як було зазначено в п. 4.1., є час його включення. Оскільки розрядна камера являє собою резистивно-ємнісне навантаження, а імпульси напруги, що надходять до розрядної камери, є уніполярними, то важливо, щоб магнітний ключ переходив до насиченого стану, саме після закінчення прямого імпульса струму. Це пов'язано з тим, що після проходження прямого імпульса струму до моменту включення магнітного ключа газове середовище починає стрімко змінювати свої властивості, а саме стрімко зростає його опір R_γ , який під час розряду складає десятки Ом. Приклад зміни опору R_γ , який взято з роботи [72], що виконана за аналогічних умов дослідження імпульсного бар'єрного розряду на поверхню наведено на рис. 5.

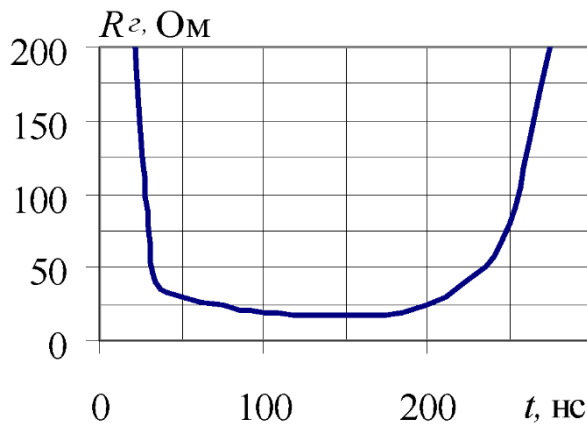


Рис. 5 Зміна опору газового проміжку в часі

Слід відзначити, що така залежність є типовою для газових проміжків, в яких проходить імпульсний бар'єрний розряд. Частина кривої ($t = 40 - 200$ нс) відповідає часу від початку іонізації в газовому проміжку до моменту закінчення зворотного імпульса струму. Як видно, одразу після закінчення зворотного імпульса струму ($t = 200$ нс) газ починає деіонізуватися, і його опір за час $t = 65$ нс зростає в 10 разів ($R_z = 200$ Ом). Якщо магнітний ключ відсутній, то накоплена в бар'єрі енергія буде розсіюватись на елементах джерела живлення, а напруга на бар'єрі не встигає завдяки швидкій деіонізації газового проміжку зменшитись до величини, яка б не впливала на наступний імпульс.

Зазвичай алгоритм розрахунку магнітних ключів є загальноприйнятим і складається з кількох етапів. Час насичення магнітного ключа τ_n розраховується за формулою (4.1) для осердя з найбільш прийнятною тороїдною формою [65]. У розрахунках через малі втрати на перемагнічування матеріалом осердя обирався ферит, для якого перепад магнітної індукції $\Delta B = 0,25$ Тл. Амплітудне значення напруги на розрядній камері приймалося рівним 25 кВ. Оскільки реальна форма імпульсів напруги на їхніх фронтах близька до синусоїдальної, приймається, що $\gamma = 1,57$. З осцилограм, знятих під час роботи схеми (рис. 4.1) без участі магнітного ключа стало відомо, що час прямого імпульса струму $t_{i1} \sim 70$ нс. Зважаючи на те, що він має включатись практично одразу після закінчення прямого імпульса

струму, то τ_n має складати $\sim 75\text{-}100$ нс. Отже, у формулі (4.1) невідомими залишаються лише величина в чисельнику N , яка обирається методом підбору на основі оціночних розрахункових даних. Із практичних міркувань як найбільш прийнятну величину перерізу осердя приймаємо $S = 7\text{см}^2$. Із формули (4.1) необхідно наближено розрахувати кількість витків. Так, у прикладі, що розглядається, розрахункова величина N склала 17 витків. У подальшому з метою отримання найбільш оптимальних значень τ_n були проведені експерименти з більшою й меншою кількістю витків ($N=13\text{--}30$). Зрештою експериментальним шляхом були визначені такі оптимальні параметри магнітного ключа (L_5): осердя ключа набрано з 7 феритових кілець М10000НН із розмірами $55\times 32\times 9$, кількість витків – $N = 20$.

Дослідження впливу магнітного ключа відбувалося в процесі обробки отриманих осцилограм напруги $u(t)$ та струму $i(t)$ через розрядну камеру. Експерименти проводилися за амплітудного значення напруги $U_m = 25$ кВ із частотою повторення імпульсів $f = 100$ Гц. На рис. 5.1 показано осцилограми напруги і струму через МК (20 витків), а на рис. 5.2 – струму й напруги на розрядній камері у той самий момент часу.

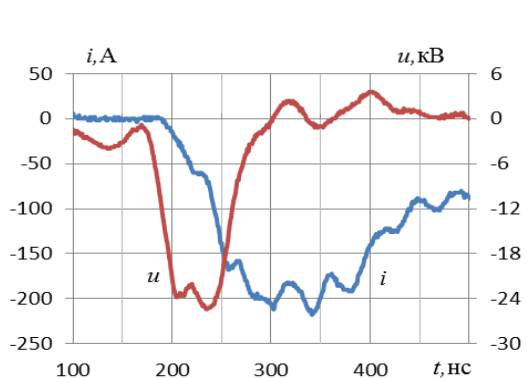


Рис. 5.1 Осцилограми напруги і струму через МК (20 витків)

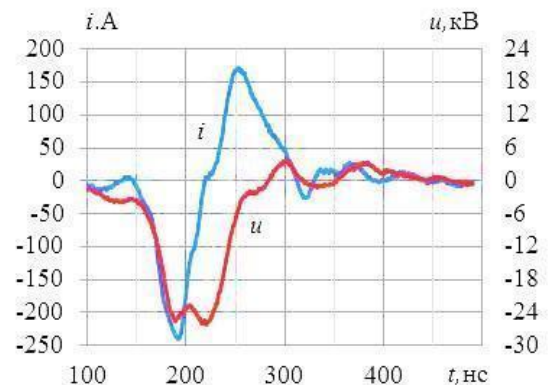


Рис. 5.2 Осцилограми струму й напруги на розрядній камері

З рисунку 5.1 видно, що струм I_{MS} через МК починає стрімко наростати практично одночасно з подачею напруги на розрядну камеру. Водночас

відбувається швидке зниження опору ключа, і струм стрімко досягає свого амплітудного значення 215 А.

Індуктивність ключа у ненасиченому стані $L_{\mu} \approx 0,65$ мГн, а в насиченому – $L_{\mu} \approx 1,3$ мкГн. Тобто, у момент насичення індуктивність МК зменшується в ≈ 500 разів. Це відбувається через ~ 100 нс після подачі напруги на розрядну камеру і закінчення протікання через неї прямого струму I_{PK1} , що відповідає попереднім теоретичним міркуванням. Це також підтверджує крива струму I_{PK} на рис. 5.2, яка складається з двох частин: прямого і зворотного струмів. Завдяки своєчасному включенню магнітного ключа вдалося отримати досить великий зворотній струм з амплітудою $I_{PK2} = 170$ А.

На рис. 5.3. наведено залежності від часу напруги на бар'єрі u_b та енергії W_i , що виділяється в розрядній камері за один імпульс, які підтверджують доцільність та ефективність використання МК.

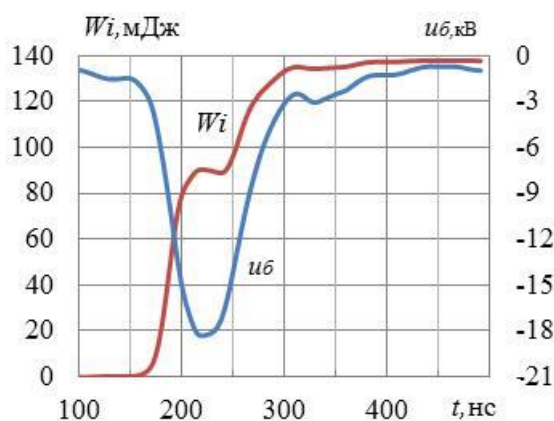


Рис 5.3. залежності напруги на бар'єрі u_b та енергії W_i , що виділяється в розрядній камері за один імпульс від часу

За час дії прямого струму i_{PK1} (70 нс) в розрядній камері виділяється ~ 87 мДж енергії. Далі, як видно з рис. 5.3, за час дії зворотного струму i_{PK2} виділяється ще додатково 53 мДж енергії, що становить 60 % від енергії прямого імпульса струму. Зростання енергії, що виділяється в розрядній камері, є доцільним, бо призводить до збільшення кількості утворених за один імпульс окиснювачів, що сприяють обробці води. Також з рисунку видно, що після закінчення зворотного

імпульсу струму напруга на діелектричному бар'єрі u_b спадає майже до нуля. Це означає, що залишковий заряд на бар'єрі не буде перешкоджати наступному імпульсу.

Висновки до розділу 4

1. Удосконалено джерело живлення та проведено аналіз втрат енергії при її передачі від зовнішньої електричної мережі до розрядної камери.
2. Розроблена модель, що з прийнятною для практики точністю дозволяє проводити розрахунки перехідних процесів в вихідній ланці генератора імпульсів, що має навантаженням робочу камеру, в якій імпульсним бар'єрним розрядом обробляється вода в крапельно-плівковому стані.
3. Виконано розрахунки оптимальних взаємоузгоджених параметрів вихідної ланки генератора імпульсів та робочої камери. За оптимальних параметрів схеми ефективність передачі енергії в робочу камеру, де проходить імпульсний бар'єрний розряд, досягає 62%. В найбільшій мірі на ефективність передачі енергії впливає відношення ємності діелектричного бар'єру робочої камери до вихідної ємності генератора імпульсів. Оптимальним значенням цього відношення є величина $\approx 2,6$.
4. Узгодженість параметрів вихідної ланки генератора імпульсів та робочої камери дає можливість суттєво зменшити теплове навантаження на швидкодіючий розмикаючий діод в вихідній ланці генератора.
5. Розроблено магнітний ключ, що стабілізує роботу генератора імпульсів та збільшує коефіцієнт передачі енергії в розрядну камеру (до 50%). Час включення якого узгоджено з параметрами імпульсного бар'єрного розряду. Показано шлях виготовлення магнітних ключів для розрядних камер з імпульсним бар'єрним розрядом 100-наносекундного діапазону тривалості.
6. Завдяки енергії, що накопичується в діелектричному бар'єрі під час протікання прямого імпульса струму, можна значно (до 50 %) підвищити величину енергії, що виділяється в розрядній камері під час дії імпульсного бар'єрного розряду.

Посилання: [16-18, 22, 30, 34, 51, 52, 59-75] див. список використаних джерел
стор. 134 - 142.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливе наукове завдання подальшого розвитку теорії імпульсного бар'єрного розряду у водоповітряних сумішах у напрямку визначення електрофізичних властивостей імпульсного бар'єрного розряду при його дії на воду в краплино-плівковому стані, на основі чого було побудовано комплекс для обробки води, що легко піддається масштабуванню для задоволення промислових потреб. Використання такого комплексу в подальшому дозволить відмовитись від використання хімічних сполук тривалого зберігання для обробки води. Також виявлені закономірності при дії імпульсного бар'єрного розряду на воду в краплино-плівковому стані окреслюють вектор для подальших досліджень. Основні наукові та практичні результати проведених теоретичних та експериментальних досліджень полягають в наступному:

1. На основі математичного моделювання імпульсного бар'єрного розряду встановлено, що наявність в газовому проміжку крапель води приводить до зміни однорідного розподілу напруженості електричного поля на різко неоднорідне, яке на поверхні крапель в $\approx 2,5$ разів вище ніж в випадку однорідного поля. Підсилення поля на поверхні крапель сприяє утворенню високоактивних окиснювачів. Визначено взаємовплив сусідніх крапель на величину напруженості електричного поля на їх поверхні.

2. Експериментально доведено можливість та встановлено умови створення однорідного імпульсного бар'єрного розряду у повітрі атмосферного тиску за наявності в газовому проміжку води в краплинно-плівковому стані. Цей розряд характеризується усередненими за площею газового проміжку параметрами: амплітудна густина струму – $2,6 \text{ А/см}^2$, концентрація і середня енергія електронів відповідно – $8,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ та $3,7 \text{ еВ}$.

3. Запропонована нова плоскопаралельна система електродів, що дозволяє збільшити енергоефективність розряду та масштабувати робочу камеру для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом. Для такої електродної системи визначено сукупність параметрів, за яких енергоефективність обробки води буде

найвищою. З точки зору енергоефективності найбільш оптимальною частотою повторення імпульсів бар'єрного розряду є ≈ 50 Гц, при котрій енергетичний вихід для 90% розкладення забруднювача складає ≈ 60 г /кВт·год. Це значно (від десятків відсотків до кількох разів) вище ніж у відомих роботах при розкладанні органічних барвників імпульсними коронним та бар'єрним розрядами.

4. Найбільший внесок ($\sim 80\%$) в розкладання метиленової сині вносить озон за умови використання додаткової камери озонування. Зростання об'ємної густини енергії (≈ 9 мДж/см³), що виділяється в газових проміжках збільшує прозорість розчину для ультрафіолетового світла, що вказує на розщеплення стійких бензольних кілець, котрі входять до складу молекули метиленової сині.

5. Визначено вплив параметрів руху на оброблення води імпульсним бар'єрним розрядом. Найбільш доцільним є проведення обробки води в крапельному стані. Встановлено оптимальний розмір крапель (~ 1 мм), за яких енергоефективність розряду приблизно вдвічі вища, ніж та коли обробка води ведеться в плівковому чи аерозольному станах.

6. Розроблено модель, що з прийнятною для практики точністю дозволяє проводити розрахунки перехідних процесів у вихідній ланці генератора імпульсів, що має навантаженням робочу камеру, в якій імпульсним бар'єрним розрядом обробляється вода в крапельно-плівковому стані. На основі моделі визначені оптимальні узгоджені параметри вихідної ланки генератора імпульсів та розрядної камери.

7. За оптимальних параметрів системи ефективність передачі енергії в робочу камеру, де проходить імпульсний бар'єрний розряд, досягає 62%. В найбільшій мірі на ефективність передачі енергії впливає відношення ємності діелектричного бар'єру робочої камери до вихідної ємності генератора імпульсів. Оптимальним значенням цього відношення є величина $\approx 2,6$.

8. Показано доцільність шунтування розрядних камер з імпульсними бар'єрними розрядами тривалістю порядку 100 наносекунд магнітним ключем для розрядження паразитної ємності діелектричного бар'єра та підвищення ефективності оброблення води. Розроблено магнітний ключ, що стабілізує роботу

генератора імпульсів та збільшує коефіцієнт передачі енергії в розрядну камеру (до 50%), час включення якого узгоджено з параметрами імпульсного бар'єрного розряду.

9. Достовірність експериментальних результатів з дослідження імпульсних процесів забезпечується використанням стандартизованих методик вимірювання і відповідного вимірювального обладнання, що пройшло необхідні повірки, та узгодженістю його полоси пропускання з характерним частотним спектром сигналів, що досліджувалися.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Прогресс в области качества воды в источниках. Обновления и потребности в ускорении достижения глобального показателя 6.3.2. *Программа Организации Объединенных Наций по окружающей среде*. 2021. Найроби.
2. Димакова Н.А., Шарапов Р.В. Проблема загрязнения подземных вод. *Современные наукоемкие технологии*. 2013. № 2. С. 79-82.
3. Jones O. H., et al. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2005. Vol. 35. Pp. 401–427.
4. Tadkaew N., et al. Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water Research*. 2011. Vol. 45. Pp. 2439–2451.
5. Vanraes P., Nikiforov A., Leys C. Electrical Discharge in Water Treatment Technology for Micropollutant Decomposition. *Plasma science and technology*. 2016. Chapter 15. Pp.
6. Jones O. A., et al. Questioning the excessive use of advanced treatment to remove organic micropollutants from wastewater. *Environmental Science and Technology*. 2007. Vol. 41. Pp. 5085–5089.
7. Liu Z.-h., et al. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment—physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review. *Science of the Total Environment*. 2009. Vol. 407. Pp. 731–748.
8. Luo Y., et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. 2014. Vol. 473–474. Pp. 619–641.
9. Miklos D.B., Remy C., Jekel M., Linden K.G., Drewes J.E., Hübner U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. A critical review. *Water Research*. 2018. Vol. 139. Pp. 118-131.

10. Song, K., Mohseni, M., Taghipour, F. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: a review. *Water Research*. 2016. Vol. 94. Pp. 341-349.
11. Chen, J., Loeb, S., Kim, J.-H., 2017. LED revolution: fundamentals and prospects for UV disinfection applications. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2017. Vol. 3. Pp. 188-202.
12. Берека В.О., Кондратенко І.П. Електророзрядні технології обробки води та критерії доцільності їх використання. *Праці Інституту електродинаміки НАН України*. 2021. No 58. С. 90-100.
13. Jiang B., Zheng J., Qiu S., Wu M. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chemical Engineering Journal*. 2014. No 236. Pp. 348–368.
14. Hoeben W.F.L.M., van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R., Cramers C.A.M.G., Kroesen G.M.W. The degradation of aqueous phenol solutions by pulsed positive corona discharges. *Plasma Sour. Sci. Technol*. 2000. No 9. Pp. 361–369.
15. Божко І.В., Кондратенко І.П. Ефективність обробки водного розчину метиленової сині імпульсним бар'єрним розрядом на його поверхню. *Технічна електродинаміка*. 2018. No 6. С. 89-97.
16. Sugai T., Liu W., Tokuchi A., Jiang W. and Minamitani Y. Influence of a circuit parameter for plasma water treatment by an inductive energy storage circuit using semiconductor opening switch. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2013. Vol. 41. No 4. Pp. 967-974.
17. T. Sugai, A. Tokuchi, W. Jiang, and Y. Minamitani. Investigation for optimization of an inductive energy storage circuit for electrical discharge water treatment. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2014. Vol. 42. No 10. Pp. 3101-3108.
18. Sugai T., Jiang W., Tokuchi A. Influence of Forward Pumping Current on Current Interruption by Semiconductor Opening Switch. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2015. Vol. 22. No 4. Pp. 1971-1975.

19. Бойко М.І., Макогон А.В. Експериментальна установка для очищення води за допомогою розрядів у газових мішурах. *Технічна електродинаміка*. 2017. No 5. С. 89-95.
20. Kondratenko I., Bozhko I., Bereka V. Determination of the parameters of the droplet-film state of the model fluid, *Internet conference Problems of modern energy and automation in the system of nature management*. Kyiv, Ukraine, 20-24 may 2019.
21. Malik M. A. Water purification by plasmas: which reactors are most energy efficient? *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2010. No 30. Pp. 21–31.
22. Grabowski L.R., Veldhuizen E.M., Pemen A.J.M., Rutgers W.R. Breakdown of methylene blue and methyl orange by pulsed corona discharge. *Plasma Sources Science and Technology*. 2007. No 16. Pp. 226-232.
23. Sugiartoa A.T., Itoa S., Ohshimaa T. Skalny Jan D. Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water. *Journal of Electrostatics*. 2003. No 58. Pp. 135–145.
24. Божко И.В., Чарный Д.В. Исследование эффективности очистки воды от органических примесей импульсными разрядами. *Технічна електродинаміка*. 2013. No 3. С. 81-86.
25. Fangmin Huang, Li Chen, HonglinWang, Zongcheng Yan. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 162. Pp. 250–256.
26. Jović, M. S., Dojčinović, B. P., Kovačević, V. V., Obradović, B. M., Kuraica, M. M., Gašić, U. M., & Roglić, G. M. Effect of different catalysts on mesotrione degradation in water falling film DBD reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 248. Pp. 63–70.
27. Monica Magureanu, Daniela Piroi, Nicolae Bogdan Mandache, Vasile Parvulescu. Decomposition of methylene blue in water using a dielectric barrier discharge: Optimization of the operating parameters. *Journal of Applied Physics*. 2008. No 104. Pp. 103306-1 – 103306-7.

28. Taichi Sugai, Yasushi Minamitani. Influence of Rise Rate of Applied Voltage for Water Treatment by Pulsed Streamer Discharge in Air-Sprayed Droplets. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2013. Vol. 41. Issue 8. Pp. 2327 – 2334.

29. Яворовский Н.А., Корнев Я.И., Прейс С.В., Пельцман С.С., Хаскельберг М.Б., Чен Б.Н. Активные частицы-окислители в водо-воздушном потоке. *Известия Томского политехнического института*. 2006. Том 309. № 2. С. 108–113.

30. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. – М. Изд-во МГУ. 1989. 176 с.

31. Yoshida K., Tagashira H. Papers of technical meeting on electrical discharges. *Institute Electr. Eng. Japan*, 1987. P. 29-38.

32. Kornev I., Isaev Yu. N., Ushakov V. Ya., Khaskelberg M. B., Yavorovskii N. A., Kolchanova V. A. Influence of the distribution of electric fields in a reactor of electrodischarge water treatment on the treatment efficiency. *Russian Physics Journal*. Vol. 47. No. 10. 2004. Pp. 1062-1070.

33. Biljana P. Dojchinovich, Goran M. Roglicb, Bratislav M. Obradovich,, Milorad M. Kuraicaca ,Mirjana M. Kostich, Jelena Nesich, Dragan D. Manojlovich. Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. №192. Pp. 763 – 771.

34. Божко І.В., Карлов О.М., Кондратенко І.П., Чарний Д.В. Розробка комплексу для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом. *Технічна електродинаміка*. 2017. №6. С. 80–86.

35. Яворовский Н.А., Корнев Я.И., Прейс С.В., Пельцман С.С., Хаскельберг М.Б., Чен Б.Н. Активные частицы-окислители в водо-воздушном потоке. *Известия Томского политехнического института*. 2006. Т. 309. № 2. С. 108-113.

36. Борцов А.В., Лютенко Л.А., Михайлов В.М. Физическое моделирование проникновения «срезанных» импульсов магнитного поля в цилиндрическую проводящую оболочку. *Технічна електродинаміка*. 2008. №5. С. 90-95.

37. Левченко Е. В., Михайлов В.М. Моделирование воздействия импульсного электрического поля на биологическую клетку. *Электронное моделирование*. 2004. №5. Том 26. С.99-110
38. Golubovskii Yu. B., Maiorov V. A., Behnke J. F., Tepper J., Lindmayer M. Study of the homogeneous glow-like discharge in nitrogen at atmospheric pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2004. Vol.37. Pp.1346–1356.
39. Yukinori Sakiyama, David B. Graves, Hung-Wen Chang, Tetsuji Shimizu, Gregor E., Morfill J. Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2012. Vol. 45. P. 425201 (19pp).
40. Shuai Zhang, Li Jia, Wen-chun Wang, De-zheng Yang, Kai Tang, Zhi-jie Liu. The influencing factors of nanosecond pulse homogeneous dielectric barrier discharge in air. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014. Vol.117. Pp. 535–540.
41. Bozhko I.V., Serdyuk Y.V. Determination of Energy of a Pulsed Dielectric Barrier Discharge and Method for Increasing Its Efficiency. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2017. Vol. 45. Issue 12. Pp. 3064 – 3069.
42. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O-) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1988. 17 (2). Pp. 513-531.
43. Haugland R.P. Handbook of fluorescence probes. 1996. 6th edn. Eugene (OR): Molecular Probes. ISBN 0-9652240-1-5. Pp. 484-493
44. Lide D.R. Handbook of Chemistry and Physics. 1999. 79th edn. Cleveland (OH): Chemical Rubber Co. ISBN 0-8493-9720-0. Solubility of selected gases in water. Pp. 8-86 - 8-89
45. Atkinson R., Carter W.P.L. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chemical Reviews*. 1984, Vol. 84. Pp. 437-470.

46. Шидловська Н.А., Захарченко С.М., Захарченко М.Ф., Мазуренко І.Л., Куліда М.А. Фізичні і техніко-економічні аспекти сучасних методів підготовки води для теплової та атомної енергетики. *Технічна електродинаміка*. 2022. №4. С. 69-77.
47. Vesna V. Kovačević, Biljana P. Dojčinovi, Milica Jović, Goran M. Roglić, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica. Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017. Vol. 50. Pp. 155205-1 – 155205-19.
48. Божко І.В., Кондратенко І.П. Ефективність обробки водного розчину метиленової сині імпульсним бар'єрним розрядом на його поверхню. *Технічна електродинаміка*. 2018. № 6. С. 89–97.
49. Божко І.В., Берека В.О. Однорідність імпульсного бар'єрного розряду в атмосферному повітрі за присутності води в краплинно-плівковому стані. *Технічна електродинаміка*. 2019. № 5. С. 17-21.
50. Taichi Sugai, Akira Tokuchi, Weihua Jiang. Effects of Pulsed Power Control on Plasma Water Treatment Using LTD. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2018. Vol. 46. Is. 10. Pp. 3566–3573.
51. Song Jiang, Yiyong Wen and Kefu Liu. Investigation of Pulsed Dielectric Barrier Discharge System on Water Treatment by Liquid Droplets in Air. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2015. Vol. 22. No. 4. Pp.1866 –1871.
52. Берека В.О., Божко І.В., Кондратенко І.П. Дослідження енергоефективності обробки імпульсним бар'єрним розрядом води в крапельно-плівковому стані. *Технічна електродинаміка*. 2021. № 3. С. 50-58.
53. Igor Piskarev. The formation of ozone-hydroxyl mixture in corona discharge and lifetime of hydroxyl radicals. *IEEE transactions on plasma science*. 2021. Vol. 49. Is. 4. Pp. 1363 – 1372.
54. Лекомцев П.Л., Электроаэрозольные технологии в сельском хозяйстве. Ижевск.: Монография. 2006. 217 с.

55. Alex Pokryvailo, Michael Wolf, Yankevich E., Wald S., Grabowski L.R., van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R., Reiser M., Glocker B., Eckhardt T., Kempenaers P., Welleman A. High-power pulsed corona for treatment of pollutants in heterogeneous media. *IEEE transactions on plasma science*. 2006. Vol. 34. № 5. Pp. 1731–1743.
56. Shen Zhao, Chunjing Hao, Di Xu, Yiyong Wen, Jian Qiu, Kefu Liu. Effect of Electrical Parameters on Energy Yield of Organic Pollutant Degradation in a Dielectric Barrier Discharge Reactor. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2017. Vol. 45. Is. 6. Pp. 1043 – 1050.
57. CHEN Bingyan, ZHU Changping, FEI Juntao, HE Xiang, YIN Cheng, WANG Yuan, JIANG Yongfeng, CHEN Longwei, GAO Yuan, HAN Qingbang. Water Content Effect on Oxides Yield in Gas and Liquid Phase Using DBD Arrays in Mist Spray. *Plasma Science and Technology*. 2016 Vol. 18. No. 1. Pp. 41–50.
58. Haixia Wu, Jiawei Fan, Yanhua Xu, Feng Liu³ and Zhi Fang. Organic pollutants treatment in a water aerosol reactor by pulsed corona discharge at atmospheric pressure. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*. September 2020. 569(1). 012029.
59. Zhang Yu and Liu Jinliang. Nanosecond-range multiple-pulse synchronization controlled by magnetic switches based on a communal magnetic core. *IEEE transactions on plasma science*. 2013. Vol. 41. № 2. Pp. 371-379.
60. Mankowski John, Kristiansen Magne. A review of short pulse generator technology. *IEEE transactions on plasma science*. 2000. Vol. 28. № 1. Pp. 102-108.
61. Пичугина М.Т. Мощная импульсная энергетика. Томск. 2005. 97 с.
62. Божко І.В., Зозулев В.І., Кобильчак В.В. SOS-генератор для електророзрядних технологій на основі імпульсного бар'єрного розряду. *Технічна електродинаміка*. 2016. № 2. С. 63–68.
63. Рукин С.Н. Генераторы мощных наносекундных импульсов с полупроводниковыми прерывателями тока. *Приборы и техника эксперимента*. 1999. №4. С. 5-36.

64. Васильев П. В., Любутин С. К., Педос М. С., Пономарев А. В., Рукин С. Н., Сабитов А. К., Словиковский Б. Г., Тимошенков С. П., Циранов С.Н., Чолах С. О. SOS-генератор для технологических применений. *Приборы и техника эксперимента*. 2011. №1. С. 61– 67.
65. Меерович Л.А., Ватин И.М., Зайцев Э.Ф., Кандыкин В.М. Магнитные генераторы импульсов. М.: *Советское радио*. 1968. 476 с.
66. Sugai T., Jiang W., Tokuchi A. Influence of Forward Pumping Current on Current Interruption by Semiconductor Opening Switch. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2015. Vol. 22. No 4. Pp. 1971–1975.
67. Uhm H.S. An Analytical Theory of Corona Discharge Plasma. *Physics of Plasmas*. 2000. Vol. 4. No. 9. Pp. 3117-3128.
68. Pokryvailo A., Wolf M. and Yankelevich Y. Investigation of Operational Regimes of a High-Power Pulsed Corona Source with an All-solid State Pulser. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2007. Vol. 14. No. 4. Pp. 846 – 857.
69. Singh S., Serdyuk Y.V., Gubanski S.M. Simulations of electrical discharges in air using tabilized drift-diffusion model. *IEEE Transactions on Plasma Science*. Vol. 46. Issue 8. Pp. 3031-3039.
70. Volkov I., Zozuliov V., Spirin V., Sholokh D. Features of formation pulses in matching nodes of magnetic semiconductor generators. *Tekhnichna electrodynamika*. 2012. No 2. Pp. 73–74.
71. Celestin S., Bonaventura Z., Guaitella O. Influence of surface charges on the structure of a dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure: experiment and modeling. *European Physical Journal Applied Physics*. 2009. Vol. 47. Pp. 22810 (p1 – p6).
72. Gibalov V.I., Pietsch G.J. The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2000. Vol. 33. Pp. 2618–2636.

73. Taichi Sugai, Yasushi Minamitani. Influence of Rise Rate of Applied Voltage for Water Treatment by Pulsed Streamer Discharge in Air-Sprayed Droplets. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2013. Vol. 41. Issue 8. Pp. 2327 – 2334.

74. Бойко М.І., Макогон А.В. Генератор високовольтних наносекундних імпульсів з частотою проходження більше 2000 імпульсів за секунду для очищення води за допомогою розрядів у газових бульках. *Технічна електродинаміка*. 2018. No 4. С. 37-40.

75. J. Olof Nilsson. Jan E. Eninger. Numerical Modeling of Ozone Production in a Pulsed Homogeneous Discharge: A Parameter Study. *IEEE Transactions on plasma science*. 1997. Vol. 25. No. 1. Pp 73-82.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Божко І.В., Берека В.О. Однорідність імпульсного бар'єрного розряду в атмосферному повітрі за присутності води в краплинно-плівковому стані. *Технічна електродинаміка*. 2019. № 5. С. 17-21. (Особистий внесок – участь в розробленні електродної системи і проведенні експериментальних досліджень)
2. Берека В.О., Божко І.В., Бржезицький В.О., Гаран Я.О., Троценко Є.А. Моделювання електричного поля в електродній системі для створення імпульсного бар'єрного розряду в атмосферному повітрі за присутності води в краплинно-плівковому стані. *Технічна електродинаміка*. 2020. № 2. С. 17-22. (Особистий внесок – проведення експериментальної частини досліджень задля отримання реальних електричних осцилограм необхідних для виконання моделювання)
3. Берека В.О., Кондратенко І.П. Електророзрядні технології обробки води та критерії доцільності їх використання. *Праці ІЕД НАН України*. 2021. Вип. 58. С. 90–100. (Особистий внесок – огляд літературних джерел на підставі якого було виконано порівняння існуючих технологій, участь в проведенні експериментальних досліджень).
4. Берека В.О., Кондратенко І.П. Узгодження сумісної роботи генератора коротких високовольтних імпульсів напруги і камери для обробки води імпульсним бар'єрним розрядом. *Праці ІЕД НАН України*. 2021. Вип. 60. С. 22-27. (Особистий внесок – розроблення та виготовлення магнітного ключа, який досліджувався, аналіз експериментальних даних).
5. Берека В.О., Божко І.В., Кондратенко І.П. Дослідження енергоефективності обробки імпульсним бар'єрним розрядом води в крапельно-плівковому стані. *Технічна електродинаміка*. 2021. № 3. С. 50-58. (Особистий внесок – розроблення електродної системи, участь у підготовці програми експериментів та їх проведенні, вимірювання концентрації забруднювача в модельному розчині, обробка та аналіз результатів).

6. Bereka V., Boshko I., Kondratenko I., Zabulonov Y., Charnyi D., Onanko Y., Marynin A., Krasnoholovets V. Efficiency of plasma treatment of water contaminated with persistent organic molecules. *Journal of environmental engineering and science*. 2021. Vol. 16. Pp. 40-47. (Особистий внесок – обробка реальних зразків забрудненої рідини з високими значеннями ХСК, узагальнення отриманих результатів).

7. Берека В.О., Божко І.В., Карлов О.М., Кондратенко І.П. Обробка водного розчину метиленової сині в краплино-плівковому стані імпульсним бар'єрним розрядом. *Технічна електродинаміка*. 2022. №1. С. 67 – 74. <https://doi.org/10.15407/techned2022.01.067>. (Особистий внесок – розроблення та виготовлення електродної системи, участь в підготовці програми експериментів та їх проведенні, вимірювання концентрації забруднювача в модельному розчині, обробка та аналіз результатів).

8. Берека В.О., Божко І.В., Кондратенко І.П. Вплив параметрів руху води на енергоефективність її обробки імпульсним бар'єрним розрядом. *Технічна електродинаміка*. 2022. №3. С. 62 – 68. <https://doi.org/10.15407/techned2022.03.062>. (Особистий внесок – розроблення та виготовлення електродної системи, участь у проведенні експериментальних досліджень, їх аналізу та написання).

ПРОДОВЖ. ДОД. А
АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні положення роботи викладено та обговорено на науково-практичних конференціях різного рівня:

1. IEEE International Conference on Modern Electrical and Energy Systems, (23-25 вересня 2019 р., Кременчук, Україна, форма участі – усна доповідь);
2. XVII Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми сучасної електротехніки 2022» (2022, м. Київ, Україна, форма участі – усна доповідь).