


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

  
На правах рукописи

Федулов Игорь Сергеевич

**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ МЕТОДА ОЧИСТКИ И  
ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ ХОЛОДНОЙ ПЛАЗМОЙ В  
УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРАХ**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

*к. т. н*

**Камлер (Абрамова) Анна Владимировна**

---

МОСКВА 2024 г

## Содержание

<b>Введение</b> .....	<b>4</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор</b> .....	<b>9</b>
1.1 Существующие методы и технологии очистки сточных вод и водоподготовки .....	9
1.2 Высокоэффективные окислительные процессы (ВОП).....	13
1.3. Механизмы воздействия ВОП на органические загрязнители .....	15
1.4. Механизмы воздействия ВОП на микробиологические загрязнители.....	16
1.5. Исследование физико-химических основ плазменных процессов .....	17
1.6. Известные методы генерации плазмы в жидких средах.....	19
1.7. Примеры возможного практического применения плазменных процессов в обработке сточных вод	22
1.7.1. Применение плазмы в процессе деструкции пестицидов .....	22
1.7.2. Применение плазмы в процессе микробиологической очистки .....	23
1.7.3. Применение плазмы в процессе деструкции отходов текстильной промышленности .....	24
1.8. Физика процесса образования плазмы в пузырях газа .....	28
<b>Глава 2. Физико-химические основы метода холодной плазмы</b> .....	<b>32</b>
2.1. Математическая модель образования разряда в плазме .....	32
2.2. Конструкция лабораторной экспериментальной установки .....	35
2.3. Физико-химические основы воздействия холодной плазмы на загрязнители .....	38
2.4. Исследование активных форм кислорода, образующихся при обработке потока квитирующей жидкости электрическим разрядом .....	39
<b>Глава 3. Конструкции проточных плазменных реакторов. Выбор оптимальных режимов обработки сточных вод</b> .....	<b>46</b>
<b>Глава 4. Исследование эффективности воздействия плазменного разряда на загрязнители различной природы</b> .....	<b>51</b>
4.1. Исследование процесса очистки модельных стоков, загрязненных органическими соединениями на примере водного раствора метанола .....	52
4.2. Исследование процесса очистки модельных растворов, содержащих органические красители .....	56
4.3. Исследование процесса очистки модельных растворов, содержащих антибиотики .....	60
4.4 Методика подготовки проведения микробиологических экспериментов и анализа результатов.....	64

4.5. Исследование влияния технологических режимов плазменной обработки на возможность подавление жизнедеятельности микробиологических загрязнителей .....	65
<b>Глава 5. Масштабный переход .....</b>	<b>72</b>
5.1. Модернизации электрической схемы .....	72
5.2. Увеличение производительности .....	73
5.3. Опытный образец .....	77
5.4. Блок подготовки воды к обработке в плазменном реакторе .....	80
5.5. Разработка ультразвукового оборудования для активации реагентов .....	82
<b>Заключение .....</b>	<b>100</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>102</b>
<b>Работы опубликованные по теме диссертации .....</b>	<b>110</b>

## Введение

Ежегодно увеличивающиеся масштабы индустриальной активности человека делают все более актуальной проблему очистки сточных вод и загрязненных почв. Количество жидкой и твердой фаз, загрязненных нефтепродуктами, вредными органическими веществами, радионуклидами и другими загрязнителями, увеличивается, а требования к степени их очистки ужесточаются [1, 2]. Постоянно растущие потребности современного общества и, как следствие, увеличение производственной активности неуклонно ведёт к дефициту природных ресурсов и серьёзным экологическим последствиям. Наиболее остро проблема проявляется в нехватке водных ресурсов [3-5]. Методы водоподготовки и очистки сточных вод должны постоянно совершенствоваться, отвечая на постоянно появляющиеся вызовы. Необходимость поиска решений в области технологий очистки воды и водоподготовки как никогда актуальна [6]. За последние десятилетия повсеместно стали применяться различные устройства очистки воды, а поиски новых технологий не прекращается до сих пор.

В данный момент существует множество фундаментальных принципов очистки: физические (фильтрация, флотация, осаждение без применения ПАВ, термическая обработка, воздействие УФ излучением, акустика и др.), химические (ионообменные смолы, реагентная очистка, озонирование и др.), биологические (биореакторы с активным илом и биофильтры) [7-11]. Устройства, основанные на этих принципах достаточно изучены, а их достоинства и недостатки в достаточной степени выявлены [12]. Тем не менее, возникают ситуации, когда необходимо применение сразу нескольких методов, поскольку производственная необходимость может предусматривать потребность очистки сразу от нескольких загрязнителей имеющих различную природу. Например, стоки медицинских учреждений одновременно опасны с точки зрения микробиологического загрязнения, и могут содержать требующие обезвреживания медицинские препараты. Использование в данной ситуации, например, реагентных методов очистки, может привести к нежелательным химическим реакциям либо обеспечить эффективность удаления не всех загрязнителей. Использование физических методов может быть энергетически затратным вследствие необходимости обеспечения большой производительности процесса. Применение биологических методов затруднено при борьбе с микробиологическими загрязнениями, поскольку среда для роста и развития биологически активного слоя так же может приводить к росту самого загрязнителя.

Другим ярким примером, раскрывающим недостатки существующих технологий, можно считать очистку балластных морских вод танкеров. В данной ситуации, с одной стороны, присутствует микробиологическое загрязнение, опасное с точки зрения эпидемиологической ситуации, а с другой стороны, в сбрасываемых балластных водах могут присутствовать

нефтепродукты и другие загрязнители, попадающие в стоки в процессе эксплуатации. Проблемы, связанные с обезвреживанием таких жидких отходов, схожи с возникающими при обработке стоков медицинских учреждений и требуют одновременного применения различных методов, однако к ранее перечисленным проблемам также можно добавить малую площадь для расположения узлов и агрегатов аппаратов.

На данный момент проблемы, возникающие при применении существующих методов, решаются путём применения последовательных цепочек аппаратов, что может быть весьма затруднительно в стесненных условиях, в частности при модернизации очистных сооружений в условиях городской застройки. Появляется необходимость в методике, которая не просто решает конкретные задачи, но и является универсальной и легко внедряемой в существующие технологические схемы.

Возможным направлением для решения стало использование комбинированных методов очистки. К настоящему времени разработано достаточно много физико-химических методов очистки сточных вод (электрокоагуляция и гальванохимия, коагуляционно/флокуляционные, сорбционные, биологические способы, реагентная флотационная очистка, окисление, ультрафиолетовое воздействие и др.) [17, 18]. Каждый из них имеет как достоинства, так и недостатки, и соответственно свои области применения. Создание комбинированных методов очистки воды, объединяющих достоинства применения ультразвука для активации процессов очистки и существующих физико-химических методов (ультразвуковой электрокоагуляционный и гальванохимический методы, ультразвуковая флотационная обработка, совмещенное ультразвуковое и ультрафиолетовое воздействие), - перспективное направление развития технологий водоочистки и водоподготовки в котором в настоящем времени активно проводятся исследования [13-16].

Метод обработки плазмой в поле кавитации, который заключается в создании разрядов электрического тока в гетерофазной среде, новое направление среди в сфере комбинированных методов водоподготовки, обладающее большим потенциалом, но с мало изученными возможностями практического применения [19-22]. Благодаря мощным окислительным процессам, как микробиологические загрязнители, так и сложные органические соединения подвергаются многогранному физико-химическому воздействию. Большое количество факторов воздействия, участвующих при обработке воды плазмой позволяет использовать метод значительно шире по сравнению с существующими методами очистки. В лабораторных условиях, метод обработки плазмой показал достаточную эффективность, однако к началу исследований на рынке отсутствовали высокопроизводительные проточные реакторы. Кроме

того, из-за наличия твёрдых частиц в виде взвеси, работа плазмы может быть нестабильной. Для решения этой проблемы предлагается предварительная очистка воды реагентными методами. Для повышения их эффективности необходимо было разработать промышленную технологию ультразвуковой активации [23]. В частности, было установлено, что ультразвуковая обработка приводит к существенному снижению требуемого количества реагентов, используемых в качестве коагулянтов и флокулянтов, сокращению времени обработки и увеличению степени очистки [24].

### **Цель работы**

Разработка физико-химических основ метода очистки и обеззараживания воды плазмой в поле кавитации в проточных системах. Основной задачей является возможность организации плазменного разряда в потоке кавитирующей жидкости, благодаря чему производительность может быть значительно увеличена. В ходе исследования необходимо определить характерные для процесса технические зависимости, которые будут учтены при проектировании будущих установок. В данной работе будет рассмотрена возможность применения ультразвуковых технологий и метода обработки плазмой в поле кавитации в единой технологической цепочке, а также решение проблем масштабного перехода и отработка оптимальных технологических решений в укрупненном масштабе.

### **Объекты исследования**

Плазма, образуемая в области кавитации в движущемся потоке жидкости.

### **Задачи**

- Разработка физико-химических основ метода очистки воды плазмой в поле кавитации.
- Разработка аппарата для реализации метода очистки воды плазмой в проточных ультразвуковых реакторах
- Разработка способа увеличения производительности для осуществления масштабного перехода.

### **Научная новизна работы**

Впервые был разработан высокоэффективный метод очистки и обеззараживания воды путём применения плазмы генерируемой в поле гидродинамической кавитации для очистки воды, содержащих загрязнители различной химической и биологической природы. Проанализированы физико-химические факторы, влияющие на эффективность процесса, показано что воздействие плазмы в поле кавитации приводит к генерации в потоке жидкости активных радикалов, что вызывает эффект пролонгированного действия.

### **Теоретическая значимость работы**

Полученные данные о возникновении таких активных форм кислорода как гидроксид радикалы и перекись водорода, а также их пролонгированное воздействие значительно улучшает понимание процесса образования плазмы в потоке квитирующей жидкости, что открывает большие возможности исследования метода процесса очистки в химической технологии. Данные об оптимизации рабочих характеристик и возможности повышения эффективности с помощью катализа позволяют прогнозировать возможности оборудования для решения конкретных задач.

### **Практическая значимость работы**

В ходе разработки метода были получены и оптимизированы геометрические размеры экспериментальной установки и ее технологические характеристики, которые были заложены в основу разработанного опытного образца промышленного оборудования. Созданная установка может быть применена в системах водоочистки различных отраслей производств, таких как производства пищевой и текстильной промышленности, а также в системах очистки и обеззараживания стоков птицефабрик и медицинских учреждений. Использование проточных ультразвуковых реакторов в комбинации с плазмой позволяет заметно сократить расходы реагентов, используемых для очистки сточных вод.

Диссертационная работа соответствует научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химической технологии, а именно включает в себя следующие:

- Результаты фундаментальных исследований метода очистки и обеззараживания воды холодной плазмой в движущемся потоке жидкости и анализ физических явлений, протекающих в ней при обработке вод, содержащих микробиологические загрязнители и химические загрязнители (метанол, пищевой краситель, антибиотик).
- Методы и способы интенсификации химико-технологических процессов водоочистки, в том числе с помощью ультразвукового воздействия на реагенты.
- Метод моделирования аппарата, предназначенного для обработки воды методом холодной плазмы в поле кавитации.
- Данные, позволяющие провести масштабный переход и разработать высокопроизводительную установку очистки и обеззараживания воды, основанную на использовании разработанной технологии.

### **Методология и методы исследования**

Достоверность результатов обеспечена использованием современных стандартизированных методов измерения и анализа, включая проектирование с помощью системы САПР.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

- Физико-химические основы метода, заключающиеся в описании процесса возникновения в потоке воды активных веществ с помощью плазмы в поле кавитации

и полученных зависимостях эффективности процесса от давления внутри рабочей камеры и расстояния между электродами.

- Результаты исследования эффективности подавления микроорганизмов в плазме.
- Результаты исследования эффективности воздействия плазмы на органические соединения, в частности на метиловый спирт, антибиотики, красители.
- Технологические особенности аппаратов, разработанные для осуществления масштабного перехода от лабораторного макета к опытному образцу промышленной производительности.

**Личный вклад соискателя** состоит в разработке методологии исследования, проведении экспериментальной части и анализе полученных результатов, а также в личном участии на всех этапах исследования, в том числе в процессе разработки и сборки лабораторного и опытного оборудования и в процессе подготовки статей, публикации и материалов проведения научных конференций.

#### **Апробация работы**

Результаты были представлены на международных конференциях: Международная конференция «Техническая акустика: разработки, проблемы, перспективы». г. Витебск, Беларусь (25-28 мая 2021 г.); Международной научная конференция «1st JOINT SONOCHEMISTRY CONFERENCE», ESS-JSS-AOSS, Япония, Ноябрь 2021. III Международная научно-практическая конференция "Научные исследования 2022", г. Пенза, 2022. XXVII Международная научно-практическая конференция "Современные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации", г. Пенза, 2022. III Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы современной науки», г. Пенза 2022

#### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 14 печатных работах: 7 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных (Web of Science и Scopus). На основе данных был получен 1 патент на полезную модель.

#### **Благодарности.**

Работа выполнена в рамках проекта «Проект “Чистая вода” как важнейшая составляющая сотрудничества РФ со странами Глобального Юга: социально-экономическое и технологическое измерения» по гранту Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (Соглашение № 075-15-2024-546).



## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Существующие методы и технологии очистки сточных вод и водоподготовки

Поскольку вода является стратегически важным ресурсом, а требования к качеству воды, используемой как в быту, так и в технологических цепочках современных производств могут быть довольно высокими, то как и на предприятиях, так и на городских водоочистных станциях, зачастую вводится политика уменьшения используемых объёмов воды путём рециркуляции с применением средств очистки [25]. При этом, из-за больших объёмов обработки, не все методы очистки достаточно эффективны. Большинство отраслей, в технологических процессах которых присутствует стадия очистки, ограничиваются лишь базовыми устройствами. Например, станции водоподготовки, расположенные в черте крупных городов, в основном предназначены для улавливания твёрдых включений в виде взвеси, а также проведения очистки от микробиологического загрязнения путём введения химических реагентов [26].

Процесс улавливания твёрдых частиц можно разделить на два этапа: грубые методы очистки и тонкая очистка. На этапе грубой очистки, на разных водоочистных станциях могут применяться различные технологические схемы, однако наиболее популярным методом является метод осаждения с применением коагулянтов – химических веществ, способствующих нарастанию массы частиц и последующему ускорению процесса осаждения. [27] На водоочистных сооружениях, находящихся на территории производств (за редким исключением), обычно используют более активные методы очистки, например, циклоны – аппараты в которых процесс очистки жидкостей от твёрдых включений интенсифицируется за счёт применения центробежных сил. Такой выбор обусловлен тем, что производства используют меньше объёмов воды, но требуют большей скорости технологических процессов (время необходимое для обеспечения повторного использования очищаемой воды заметным образом сокращается).

Этап тонкой очистки от взвеси проходит примерно одинаково во всех случаях и представляет собой фильтрацию [28]. Отличительными особенностями являются лишь наполнение фильтрующей перегородки и геометрические размеры фильтров. Например, процесс фильтрации на городских водоочистных сооружениях реализован посредством применения крупных отдельных фильтров, заполненных кварцевым песком, гравием или антрацитом. Встречаются многослойные фильтры, где перегородки чередуются по мере прохождения воды через них, однако такая структура более сложная и дорогая в обслуживании [29-30]. Принцип работы типичных водоочистных сооружений, позволяющих обеспечивать потребность небольшого населенного пункта для бытовых нужд, проиллюстрирован на рис. 1.



Рисунок 1 – Схематичное изображение типичных водоочистных сооружений [31]

После улавливания твёрдых частиц обычно следует процесс обеззараживания. Он может быть осуществлён с применением различных технологий, основными из которых на рынке по-прежнему остаются реагентные методы. Например, на водоочистных сооружениях для городских нужд по-прежнему используется хлор или хромосодержащие агенты, поскольку они являются дешёвыми и эффективными в подавлении жизнедеятельности микроорганизмов [32]. Однако их использование ограничено. Согласно санитарным нормам и правилам действующим на территории РФ содержание хлора в обработанной воде может быть в пределах 0,3 мг/л - 0,5 мг/л. Кроме того, при хлорировании возможно образование опасных стойких соединений, которые в ряде случаев являются канцерогенами [33].

Традиционные методы очистки не всегда эффективны для устранения токсинов, образующихся в результате технологических процессов [34]. Исследования показали, что даже в очищенной воде, отобранной из-под крана в различных населенных пунктах, остаются различные токсины, иногда с концентрациями, превышающими предельно-допустимые значения [35]. Результаты анализа и примерный состав загрязнителей представлены на рис. 2.

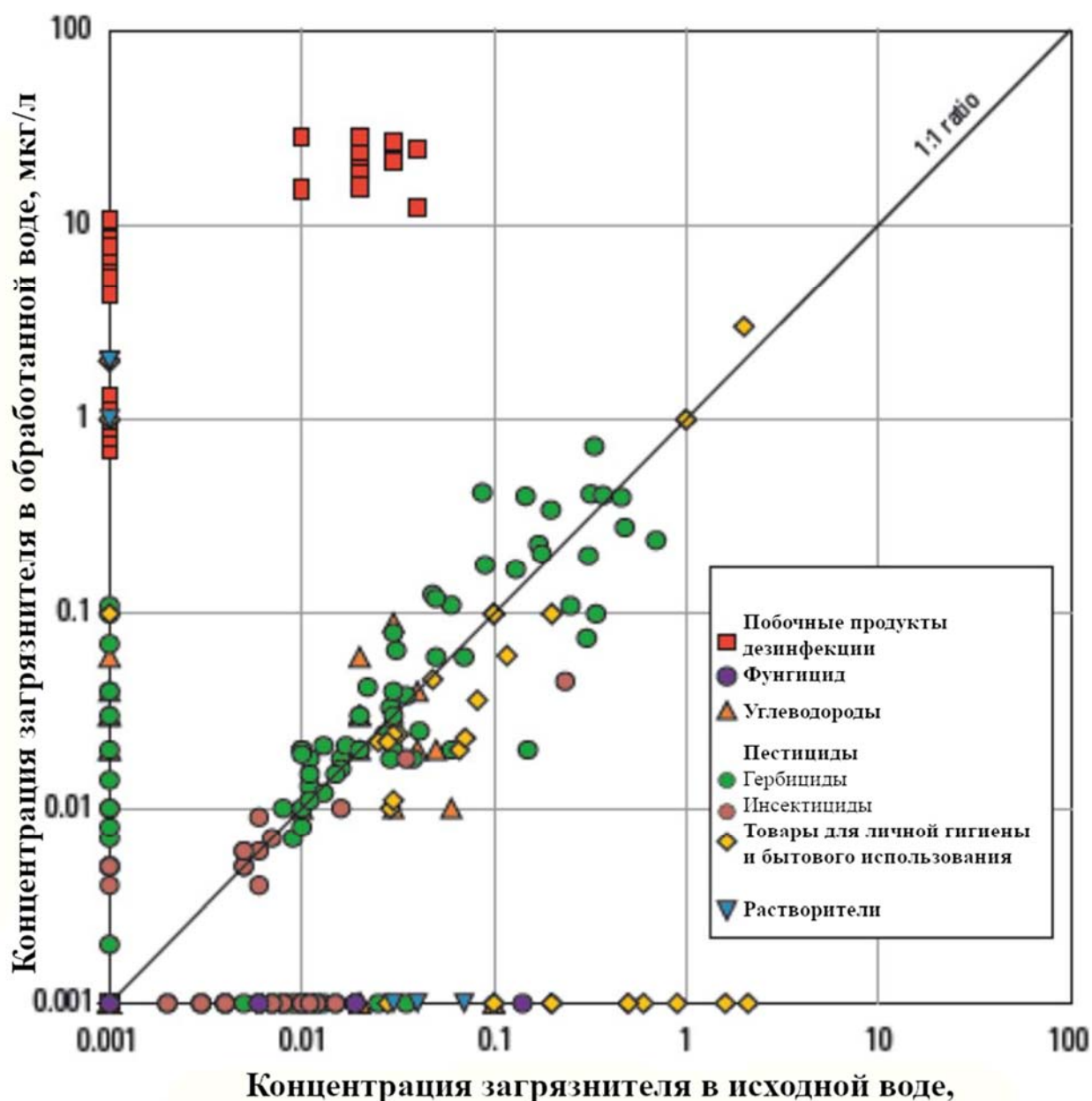


Рисунок 2 – Обнаруженные концентрации типичных загрязнений в водах различного назначения. [35]

Исходя из представленного выше рисунка, в водах по-прежнему присутствуют такие загрязнители, как углеводороды, ароматические соединения и, в ряде случаев, могут быть обнаружены пестициды и гербициды. Отдельной проблемой является наличие в воде растворённых фармацевтических препаратов, включая различные антибиотики [36]. Наличие таких загрязнителей может приводить к тяжёлым последствиям, как в относительно краткосрочной перспективе, так и создать угрозу для будущих поколений [37].

С другой стороны, сложная ситуация обстоит с легколетучими органическими соединениями (ЛОС). Эти вещества могут концентрироваться как в водной среде, так и в воздушной среде [38, 39]. При этом спектр воздействия ЛОС на организм действительно

обширный, и охватывает почти все жизнеобеспечивающие системы, начинается с отравления пищеварительной и химических ожогов дыхательной системы, и заканчивая повреждениями сердечно-сосудистой и нервной систем [40].

В связи с этим в современном мире всё большее распространение получают более современные методы обработки, включающие в себя технологии по деструкции органических загрязнителей. Например, всё большее внимание уделяется озонированию и использованию ультрафиолетового излучения [41, 42]. Однако, использование этих методов, как правило, приводит к заметному росту себестоимости технологического процесса, из-за чего широкого применения они не получили. Процесс образования озона в достаточном количестве является энергоёмким, кроме того необходимо обеспечить равномерность распределения озона во всем объеме обрабатываемой жидкости [43]. Ультрафиолетовое излучение также, как и традиционные способы очистки вод, не способно очистить воду от микробиологического загрязнения без применения дополнительных технологических процедур, в частности, обрабатываемая вода должна быть тщательно отфильтрована от механических загрязнений, поскольку прозрачность обрабатываемого потока во многом определяет эффективность воздействия [44].

Ситуация с очисткой отходов современных производств является еще более сложной, чем очистка на городских водоочистных сооружениях. Это связано как с природой загрязнителей, так и со сложным составом стоков. Например, миллионы килограмм вредных веществ по всему миру поступают в окружающую среду в виде жидких отходов текстильной промышленности [45, 46, 47], что является острой экологической проблемой и может критически влиять на экосистемы. Масштаб проблемы можно было бы заметно уменьшить, если бы имелась возможность повторного использования сточных вод в технологическом процессе после соответствующей очистки. Однако решение проблемы вновь упирается в технологические возможности, поскольку существующие методы не всегда позволяют достичь нужной степени очистки [48]. Повышенные концентрации гораздо труднее удалять, а времени на обработку недостаточно. Большинству производств значительно проще разбавлять концентрированный загрязнитель большим объемом воды, чем искать мощные методы деструкции органических загрязнителей [49].

Исходя из общей картины водоочистки и водоподготовки, можно сделать вывод, что проблема поиска новых высокоэффективных методов очистки более чем очевидна. На сегодняшний день необходима разработка аппаратов, способных как обеспечить деструкцию сложных загрязняющих веществ, так и обладать достаточной эффективностью очистки от микробиологического загрязнения. Следует отметить, что традиционные методы водоочистки мало эффективны для обработки сточных вод, содержащих трудно разлагаемые химические

соединения, а также токсичные загрязнения и вещества достаточно высоким химическим потреблением кислорода (ХПК) [50-52].

## **1.2 Высокоэффективные окислительные процессы (ВОП)**

В настоящее время активно разрабатываются новые методы очистки стоков, основанные на высокоэффективных окислительных процессах (ВОП). При их использовании, химические реакции с различными загрязнителями могут в каждом случае заметно отличаться, однако в подавляющем большинстве они представляют собой реакции с использованием гидроксильного радикала или любых веществ с высоким окислительно-восстановительным потенциалом, таким образом обеспечивая химическое превращение сложных органических соединений и дальнейшую минерализацию [53-55]. Например, окислительно-восстановительный потенциал радикала ОН равен 2,7 В, что обеспечивает его чрезвычайно высокую эффективность в процессах удаления как микробиологических, так органических загрязнений [56-59]. Наиболее близким по этому параметру является лишь фтор, но его использование невозможно ввиду высокой токсичности веществ, образующихся в результате продуктов реакций [60].

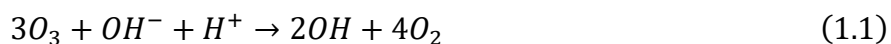
Таким образом, технология ВОП – это линейка технологических процессов, основанных на непосредственном использовании высокоактивных компонентов или химических реакций, приводящих к образованию активных веществ. К таким методам можно отнести объёмное озонирование (образование озона внутри системы, вместо его внедрения через распределительные устройства), аэрацию, электрохимическую диссоциацию, и даже такие экзотические технологии, как применение сверхкритических флюидов и возбуждённого азота. Классическое озонирование и ультрафиолетовое излучение так же можно отнести к ВОП, если теми или иными способами интенсифицировать их воздействие или использовать в связке с другими технологиями.

Для повышения эффективности часто прибегают к использованию сразу нескольких ВОП, поскольку механизмы обработки могут сильно отличаться и не зависеть друг от друга, и даже обладать синергическим эффектом при совместном использовании.

Рассмотрим основные механизмы, лежащие в основе наиболее часто применяемых методов ВОП.

При озонировании сточных вод происходят многостадийные процессы, приводящие к возникновению целого ряда промежуточных радикалов, а также кислорода. В промышленных озонаторах процесс получения основан на воздействии высоковольтного электрического разряда на воздушный поток добываемый напрямую из атмосферы. Получающаяся при этом газовая смесь обладает довольно высокой концентрацией и, вследствие этого, значительной

токсичностью. Энергопотребление при таком способе производства озонной смеси близко к 30 кВт\*ч/кг. При введении озона в обрабатываемую воду взаимодействие идет по следующей схеме:



Озон может взаимодействовать с пероксидом водорода (перекисью водорода), с образованием радикала  $OH^\cdot$ , который также приводит к быстрому окислению большинства загрязнителей. В данном случае в реакции имеет место промежуточная стадия, приводящая к образованию гидропероксильного радикала. Средний расход энергии на производство пероксида водорода приблизительно равен 7,7 кВт\*ч/кг технологические процессы с его использованием могут быть менее энергетически затратными, чем при использовании озона в чистом виде. При этом могут происходить следующие реакции:



Ультрафиолетовое (УФ) излучение также будет заметным образом ускорять процессы взаимодействия загрязнителей с перекисью водорода. В данном случае частично решается вопрос о проникновении излучения вглубь обрабатываемой жидкости, поскольку вместо непосредственного контакта очистка будет осуществляться в результате взаимодействия загрязнителя и активного радикала, образующегося в результате следующего процесса:



Несколько другой процесс наблюдается при взаимодействии ультрафиолетового излучения с озоном. Поскольку результатом распада озона является атомарный кислород, тут же вступающий в реакцию с водой и преобразующей её в гидроксид ионы.



Где  $O(^1D)$  - обозначает метастабильный атомарный кислород.

Эффективность технологий ВОП может так же увеличиваться в присутствии катализаторов. Например, в образовании  $OH^\cdot$  радикалов существенную роль может играть реакция взаимодействия пероксида с ионами железа, также известная как реакция Фентона. При этом железо выступает катализатором в процессе разложения пероксида.



Такая реакция может играть существенную роль в технологических процессах, поскольку обрабатываемая вода содержит большое количество железа, попадающего туда в результате транспортировки по трубопроводным системам водоснабжения. Кроме того, большой интерес данная реакция вызвала в области очистки сточных вод текстильной промышленности, как метод по удалению красителей из стоков.

Другим примером катализа является добавление оксида титана  $TiO_2$  при воздействии на загрязнители. Например, при воздействии ультрафиолетового излучения, вода сама по себе незначительно распадается на кислород и гидроксид ион, однако присутствие фотокатализатора заметным образом ускоряет реакцию.

Ультразвуковое воздействие также оказывает существенное влияние на кинетику процесса. Схлопывание образующихся при кавитации микропузырьков, приводящее к локальным увеличениям температуры и давления может приводить к тем же процессам образования радикалов. При этом была продемонстрирована возможность эффективно проводить очистку от органических загрязнителей, фенолов, а также красителей, применяемых в текстильной промышленности [61]. Следует отметить, что для больших объемов обрабатываемых жидкостей применение ультразвука является достаточно затратным, что мешает широкому применению этого метода.

Таким образом, даже предварительный анализ показывает, что эффективность ВОП может быть существенным образом увеличена при разработке комбинированных методов воздействия. Именно такие процессы будут иметь наибольшие перспективы для их промышленного применения.

### **1.3. Механизмы воздействия ВОП на органические загрязнители**

Эффективность ВОП определяется возможностью генерировать в потоке обрабатываемых стоков большого количества активных компонентов, реагирующих с основными загрязнителями. Как было ранее сказано, в большинстве промышленных технологических процессов важную роль играет  $OH^-$  радикал. В процессе взаимодействия с органическими загрязнителями, он минерализует их в смеси растворённого в воде диоксида углерода, и промежуточных неорганических продуктов, тем самым производя деактивацию. Рассмотрим процесс, на примере совместного воздействия озона и УФ излучения на перекись водорода, добавленную в сточные воды, содержащие органические загрязнители [62]. Схематичное изображение процесса представлено на рисунке 3.

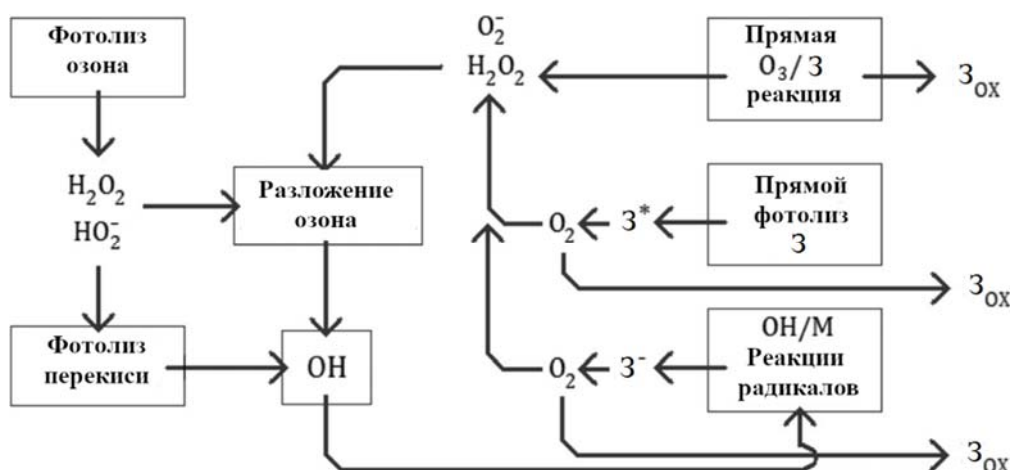


Рисунок 3 - Схематическое изображение процессов, происходящих в жидких стоках, содержащих органические загрязнители (З) при совместном воздействии УФ и озона на перекись [53]

Как показано на рисунке, превращения происходят по нескольким альтернативным путям одновременно, включая прямое воздействие озона на органический загрязнитель (З). Из этих путей реакции можно выделить два основных направления воздействия: дегидрирование и разрыв двойных связей. Дегидрирование представляет собой удаление водорода из молекулы за счёт гидроксид иона. Дальнейшая цепная реакция и образование нестабильных соединений приводит к последовательному разрушению загрязнителя. Разрыв двойных связей является противоположным процессом и заключается в внедрении радикала ОН в двойные связи в ароматических и ненасыщенных молекулах, образуя из них новые радикалы и приводя в конечном итоге к цепным реакциям окисления и полному разрушению химических связей исходного вещества. В этом случае реакция происходит не только с радикалами ОН, но и с другими активными веществами, такими как кислород или перекись водорода, образующаяся в ходе промежуточных этапов, описываемых ранее.

Таким образом, механизмы деструкции химических загрязнителей представляют собой многоступенчатые параллельные процессы. Продукты распада одного из веществ могут принимать участие в химических реакциях с другими веществами, что доказывает возможность использования ВОП, как метод очистки от сложных органических веществ и потенциальную возможность применения в условиях с несколькими загрязнителями.

#### 1.4. Механизмы воздействия ВОП на микробиологические загрязнители

Характерные реакции окисления многих органических соединений протекают и в случае с микробиологическими загрязнителями, включая микроорганизмы и вирусы, поскольку органика является структурной основой живых клеток. При этом необходимо учитывать, что на



клеточном уровне механизмы воздействия активных веществ заметным образом отличаются от традиционных методов очистки, например, хлорирования. В случае хлорирования, подавляются метаболические реакции, а целостность клетки сохраняется, из-за чего может возникнуть резистентность и последующие поколения клеток уже не будут так восприимчивы к такого рода воздействиям. Подобные случаи уже были зафиксированы. В 1996 году был обнаружен устойчивый к хлорированию микроорганизм *Cryptosporidium parvum* oocyst, послуживший источником заражения нескольких сотен тысяч человек. Науке так же известны микроорганизмы с врождённым иммунитетом к хлорированию, в частности бактерии образующие споры.

В случае применения ВОП в процессах очистки от микробиологических загрязнений, первичное воздействие происходит не на уровне метаболических реакций, а заключается в необратимых изменениях в структуре клеток. Под воздействием мощных окислительных реакций происходит разрушение клеточных мембран, являющихся прочной защитной оболочкой. Во вторичном взаимодействии, свободные радикалы продолжают проникать внутрь клетки и разрушать ее изнутри продолжающимися окислительными реакциями. Наличие дополнительных физических факторов, например, кавитации, образуемой ультразвуком, может способствовать ещё более быстрому проникновению веществ и увеличению эффективности микробиологической очистки.

Таким образом, можно предположить, что ВОП можно использовать не только как потенциальный метод для разложения и минерализации сложных загрязнителей, но и как эффективный способ очистки от микробиологических загрязнений, альтернативный традиционным реагентным методам. Особенный интерес представляют комбинация ВОП и хлорирования, поскольку хлор, несмотря на недостатки, является эффективным агентом очистки, а значительное уменьшение его использования может частично решить связанные с ним проблемы.

### **1.5. Исследование физико-химических основ плазменных процессов**

До сих пор вопрос практической реализации технологий, основанных на ВОП, включая множество технических задач, остаётся открытым. При этом необходимо ответить на вопросы как связанные с энергопотреблением, необходимым для реализации таких процессов, так и возможностью разработать компактное оборудование, позволяющее легко вписываться в уже существующие технологические цепочки.

Анализ литературных источников показал, что наиболее эффективными будут группы комбинированных методов, которые за счёт синергетического эффекта будут обеспечивать большую эффективность, чем отдельные методы. Возможностей создания и дальнейших путей

реализации таких комплексных ВОП множество, и среди них можно выделить одно из наиболее перспективных направлений – плазменную обработку сточных вод для очистки от микробиологических загрязнений и от сложных органических загрязнений.

При обработке жидкостей плазмой, на нее воздействует несколько типов химически активных и нейтральных частиц, свободные электроны, ионы и радикалы, а также электрические и акустические поля и ультрафиолетовое излучение. При этом, одновременно работают химический, термический и электростатический методы очистки, тесно связанные в единый технологический процесс. Таким образом, эффективность плазмы связана как с химическими, так и физическими воздействиями.

Процесс может быть реализован двумя способами: контактным и объёмным. Контактный способ заключается в образовании пробойных разрядов над поверхностью границы раздела фаз, а объёмный способ заключается в образовании пробоя внутри объёма, зачастую на границе раздела фаз между жидкостью и крошечными пузырьками захватываемого воздуха. И контактный и объёмный способ генерации плазменного разряда приводят к локальному нагреву и образованию зон высокого давления, при этом могут создаваться условия для образования сверхкритического флюида, который в свою очередь приводит к высокотемпературному «мокрому» окислению.

В обоих случаях основным окислителем являются радикалы ОН. Их скорость генерации довольно высока, а период существования составляет от микросекунд до миллисекунд. Они образуются в большом количестве из самой обрабатываемой жидкости и распространяются в ней за счёт перечисленных выше вторичных эффектов, при этом отсутствует необходимость введения реагентов, обеспечивающих проведение эффективной очистки стоков.

Самая распространённая реакция образования радикалов – диссоциация молекулы воды, происходящая за счёт воздействия электрического поля:



С другой стороны, под аналогичным действием электрического поля возникает диссоциация с образованием заряженного водорода



Дополнительным механизмом образования радикалов можно считать вторичные эффекты, такие как температурная диссоциация (в локальных точках температура может достигать более 2000 К), электронно-ионная рекомбинация, гидратация водяного иона,

диссоциация за счёт взаимодействия с радикалами разрушаемых органических веществ, промежуточные реакции, и.т.д.

Из-за наличия такого большого количества потенциальных механизмов возникновения радикалов, зависимость эффективности их образования от параметров процесса горения плазмы имеют достаточно сложный характер и в целом мало изучены. На характеристики плазмы будут влиять следующие параметры: конфигурация электродов, электрофизические характеристики разряда, гидродинамические свойства потока жидкости, состав примесей, температура газа. Перед началом промышленного использования плазмы необходимо оценить перспективы её применения, а также ответить на ряд вопросов, связанных с обеспечением стабильности проведения процесса.

### 1.6. Известные методы генерации плазмы в жидких средах

На рис. 4 представлены возможные технологические решения для реализации плазменной обработки жидких стоков контактным способом.

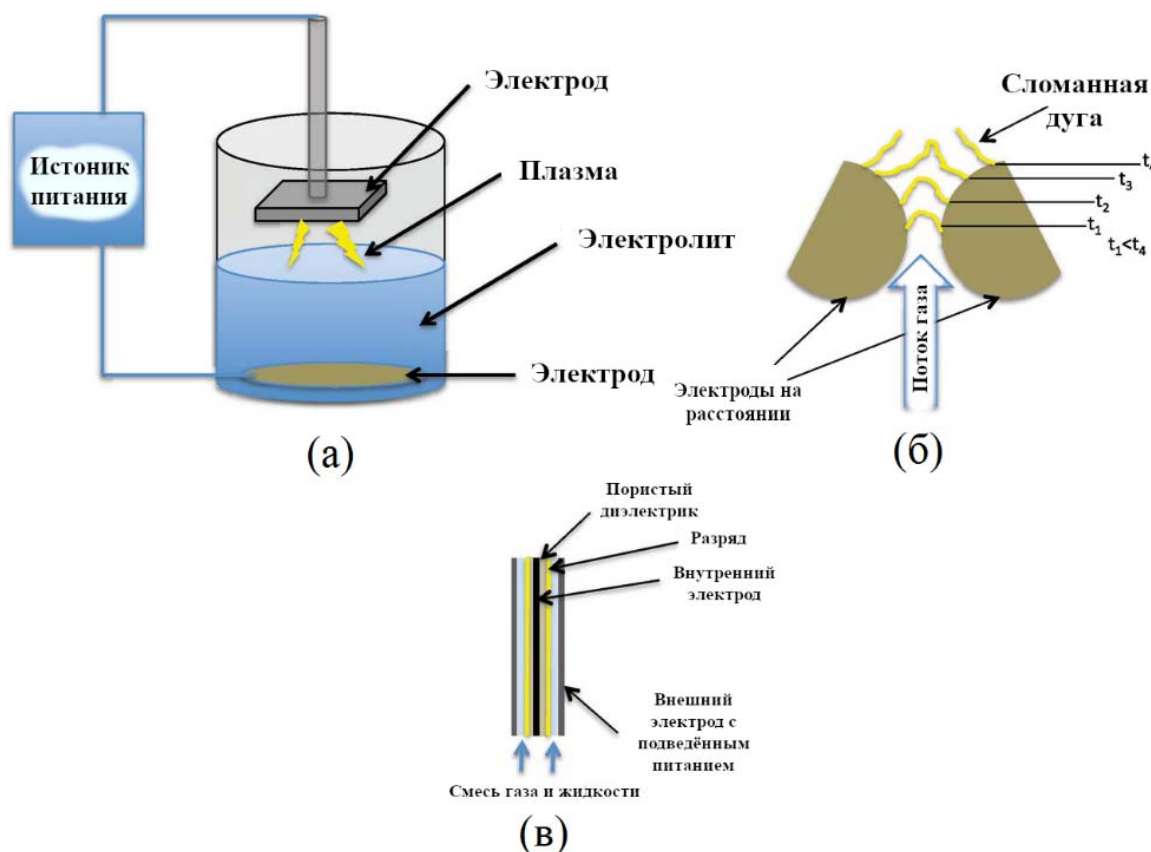


Рисунок 4 – Методы воздействия плазмы на поверхностный слой воды: (а) – электролиз тлеющего разряда; (б) – прерванный дуговой разряд; (в) – разряд диэлектрического барьера.

[72]

Из наиболее известных способов можно выделить следующие: электролиз тлеющего разряда [63-64], разряд диэлектрического барьера (DBD) [65] и прерванный дуговой разряд [66].

В электролизе с помощью тлеющего разряда один из электродов погружен в обрабатываемую жидкость, в то время как второй располагается на некотором расстоянии от ее поверхности. Преимуществом такой технологической схемы является то, что нет необходимости в предварительном смешивании жидкой и газообразной фазы. При такой технологической схеме обработки стоков, возникновение радикалов происходит не только на границе раздела фаз. Ударная волна и образующиеся стримеры возбуждённого газа проникают вглубь обрабатываемой жидкости, увлекая за собой продукты ее распада в виде образующихся радикалов. Недостаток данной технологии так же очевиден - пробой может достигать лишь конечных значений глубины слоя обрабатываемой жидкости. Для возникновения пробоя на всем расстоянии от одного электрода до другого нужны очень высокие напряжения и соответственно мощности электрического тока.

Альтернативным плазменному воздействию на поверхность обрабатываемой жидкости можно считать разряд, реализуемый в диэлектрическом барьере (DBD) [65]. Для реализации данной технологии уже требуется насыщение обрабатываемой жидкости газом, а разряд происходит между центральным стержнем и стенками. Эффективность такого метода заметно выше, чем при использовании классических электродных методах генерации плазмы, однако недостаток такого способа кроется в сложности конструкции и, как следствие, низкой производительности.

Была предпринята попытка разработки альтернативных способов воздействия в частности метода прерванного дугового разряда [66]. Его основное отличие заключается в том, что первоначально разряд зажигается не жидкости, а в газовой среде. В потоке газа, который проходит между двумя близко расположенными электродами, возникает зона пробоя, которая инжектируется в обрабатываемую жидкость. При этом, электрические дуги продолжают существовать даже после прохождения через границу раздела фаз. К преимуществам такого метода обработки можно отнести возможность генерации радикалов как вне, так и внутри жидкости, а при достаточной регулировке потока газа можно достигнуть более глубоких слоёв, при этом полностью отсутствует необходимость реализации электрода на дне устройства. С другой стороны, решается вопрос с производительностью, поскольку нет ограничивающих геометрических зависимостей и сложных конструкций. Недостаток метода заключается в нестабильности процесса, который сильно зависит от модели течения газа между двумя электродами. В данном случае происходит неравномерное выделение активных веществ и, как следствие, неравномерная обработка жидкости.

Кроме перечисленных выше методов поверхностного воздействия, существует объёмные методы генерации плазмы. Наиболее простым из них является метод аналогичный электролизу тлеющего разряда, но с позиционированием обоих электродов внутри обрабатываемой жидкости [67]. При использовании высокочастотных высоковольтных импульсов тока между электродами возникает зона пробоя, образуются стримеры. Однако из-за того, что пробой возникает в пузырьках образующегося газа преимущественно вблизи поверхности электродов, то процесс протекает не по всему объёму обрабатываемой жидкости, что резко снижает его эффективность. В итоге способ имеет те же недостатки, что при реализации способа «электролиза тлеющего разряда».

Альтернативным методом является использование аэрационной системы, которая позволит создавать зону жидкости, насыщенную пузырьками [67-69]. Такой подход значительно увеличивает объем обрабатываемой жидкости и заметно упрощает техническую реализацию процесса. Механизм образования пробоя аналогичный – это образование разряда на границе раздела фаз между пузырьками и обрабатываемой жидкостью. Создание облака газовых пузырьков создает дополнительные центры генерации радикалов и, как следствие, происходит интенсификация ВОП.

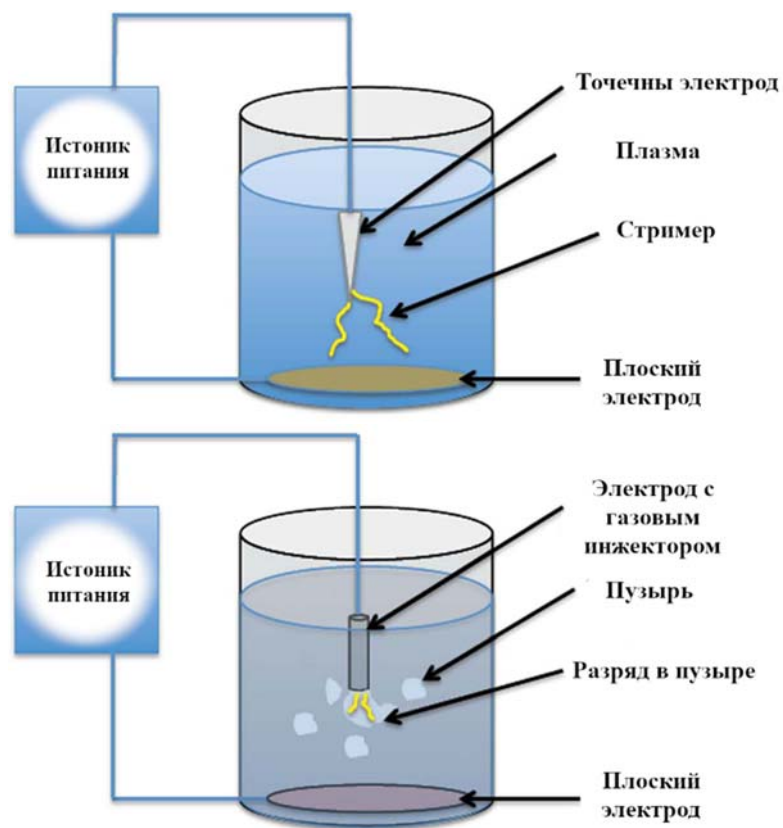


Рисунок 5 – Объёмные методы генерации плазмы с использованием заглубленного плоского электрода [72]

Несмотря на то, что существуют разнообразные методы и аппаратные решения необходимые для генерации в жидких средах плазмы основные механизмы обработки сточных вод во всех случаях приблизительно одинаковое и представляет собой образование радикалов с последующей диффузией в жидкости.

### **1.7. Примеры возможного практического применения плазменных процессов в обработке сточных вод**

До настоящего времени более или менее подробно были исследованы процессы воздействия плазменных методов на типичные загрязнители, такие как пестициды, микробиологическое заражение и красители, применяемые в текстильной промышленности. Опираясь на имеющиеся в литературе данные, можно сделать вывод о том, что плазма является довольно эффективным методом очистки сточных вод как от бытовых, так и от промышленных загрязнений [72]. Однако необходимы дополнительные исследования для формирования чёткого понимания об эффективности применения данной технологии в конкретных случаях. Поскольку механизмы образования плазмы описаны в опубликованных обзорах, то на их основе можно в первом приближении сформировать представление о возможности проведения и дальнейшей оптимизации технологического процесса. При этом следует учитывать, что материалы публикаций, как правило, основываются на результатах экспериментов, проведенных на лабораторных установках, а работа промышленных аппаратов не анализировалась.

Поэтому, в настоящее время актуальны следующие направления исследований, ориентированные на реализации технических решений, связанных с использованием плазменных методов водоочистки в промышленных масштабах:

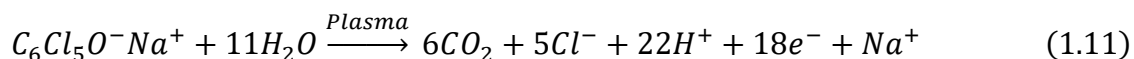
- разработка методов применимых в условиях промышленной производительности;
- оценка энергетической эффективности разрабатываемого процесса
- исследование возможности эффективно удалять различные виды загрязнений, в том числе микробиологические загрязнения и сложные органические соединения.
- анализ возможности совместимости плазменных видов воздействия с другими методами водоочистки (реагентные методы, термические методы, фильтрация, коагуляция, флотация, ультразвуковая обработка, обработка ультрафиолетовым излучением, и.т.д.), используемыми в современных технологических процессах.

#### **1.7.1. Применение плазмы в процессе деструкции пестицидов**

Мировое потребление пестицидов достигает миллионов килограммов в год [70]. Не удивительно, что в результате этого, следы пестицидов можно обнаружить и в источниках

питьевой воды. Ситуацию осложняют и естественные процессы интрузии, способствующие загрязнению даже подземных источников. Таким образом, использование пестицидов, создаёт масштабную угрозу для окружающей среды, а также жизни и здоровья населения человека. Опасность аккумуляции таких веществ определяет необходимость их деактивации необходимым технологическим процессом, и в данном случае технологии основанные на использование плазмы могут быть потенциальным решением данной проблемы.

Используя плазменные методы обработки стоков, есть возможность провести минерализацию сложных органических веществ, тем самым делая очищенную воду безопасной. Рассмотрим процесс на примере разложения пентахлорфенола (ПХФ). ПХФ – это канцероген, содержащийся в пестициде и трудно разлагаемый классическими методами очистки. В естественных условиях это вещество практически не разлагается. Однако, было экспериментально доказано, что при тлеющем разряде в пониженном давлении (0,0067 МПа), возникающим над раствором с ПХФ с концентрацией 30-50 млн<sup>-1</sup> (0,003-0,005% массовых), снижение содержание загрязняющего вещества опускалось ниже пределов обнаружения (0,01 млн<sup>-1</sup>) за приблизительно 30 минут обработки. Наилучший результат наблюдался при инъекции кислорода или воздуха в зону разряда. Механизм минерализации можно описать следующим химическим превращением (опуская промежуточные стадии)



Себестоимость проведения такого технологического процесса ниже по сравнению с традиционными методами окислительной деструкции [71]. Причём, данное преимущество сохраняется и при разработке технологий очистки от других схожих загрязняющих веществ, например, при разложении гербицида антразина.

### 1.7.2. Применение плазмы в процессе микробиологической очистки

Помимо деструкции пестицидов, плазма может так же применяться и в процессе обеззараживания. На сегодняшний день известно, что не все патогенные микроорганизмы могут быть обезврежены при использовании традиционных методов водоподготовки [72]. Ранее уже были обнаружены виды микроорганизмов, имеющие по своей природе резистентность или способные получить её через поколения при постоянном воздействии к таким активным веществам, как хлор и производные с его содержанием. В данном случае методы обработки сточных вод с использованием плазменного разряда могут рассматриваться как альтернатива, меняющая принцип воздействия, что решало бы эту проблему. Плазменные методы очистки могут потенциально иметь хорошую эффективность, особенно в сочетании с традиционными методами (хлор, мембраны), что позволит обеспечить максимальное и пролонгированное

действие, необходимое для сохранения воды от микробиологического загрязнения по пути транспортировки до потребителя.

Так, в одной из исследовательских работ [73], были проведены испытания, где использовался импульсный коронный разряд в воде, отобранной из открытого источника (река). В качестве модельных микроорганизмов использовалась растворённая кишечная палочка *Escherichiacoli*. Подача жидкости проводилась через электрод в виде полый иглы. Второй потенциал подводился на плоский электрод, погружённый в жидкость. Ток подавался в виде высоковольтных импульсов частотой 50 Гц и с напряжением 56 кВ. В результате исследования было зафиксирована экспоненциальный спад количества колониеобразующих бактерий от времени обработки. Максимальное подавление при этом достигало 99,8%.

В аналогичном эксперименте, но при постоянном токе были достигнуты аналогичные результаты. В качестве модельных микроорганизмов использовался раствор *Staphylococcus aureus*. В ходе эксперимента так же было отмечено, что падение количества колониеобразующих не происходило мгновенно, а лишь через некоторое время, причём образующаяся задержка напрямую зависела от кислотности среды. При низких значениях pH, эффективность подавления возрастала. Предполагалось, что причина такой зависимости связана с накоплением гидропероксильного радикала НОО, который образуется как раз в кислой среде с последующим подкислением водного раствора.

В обоих случаях предположительный механизм воздействия на клетки схож. Из-за мощного окислительного процесса, происходят химические превращения жирных кислот, входящих в состав клеточной мембраны из-за чего, происходит деградация защитного слоя и последующее доокисление с физическим распадом внутренней структуры. Для детального описания этого процесса пока необходимы дальнейшие исследования.

### **1.7.3. Применение плазмы в процессе деструкции отходов текстильной промышленности**

Текстильная промышленность является одним из наиболее распространённых источников загрязнения воды, которая является неотъемлемой частью технологического процесса производства. Сбрасываемые при этом отходы несут большую угрозу для экосистем, являясь по большей части канцерогенными и токсичными. Естественная среда не может переработать эти отходы в достаточном количестве, практически полностью используя весь кислород на процессы метаболизма. Ситуация осложнена богатым разнообразием красителей, из-за чего попытка использования одностипных конкретных химических реагентов для их дезактивации мало эффективно. Традиционные и широко используемые методы очистки не могут справиться с



такими сложными соединениями. В данном случае плазма, так же может быть потенциальным решением проблемы. Так, был проведён ряд исследований по плазменному разложению органических красителей, в ходе которого было отмечено значительное снижение оптической плотности модельных растворов после воздействия.

Следует отметить, что при рассмотрении возможности практического применения следует принимать во внимание не только эффективность, но и производительность технологического процесса. В случае с текстильной промышленностью, объёмы стоков с большой концентрацией красителей могут быть значительными. Для решения этого вопроса в Мичиганском Университете [74-75] проводились исследования, где использовался метод генерации плазмы с использованием диэлектрического барьера (DBD) с вводом под жидкости. Схематичное изображение установки представлено на рисунке 6.

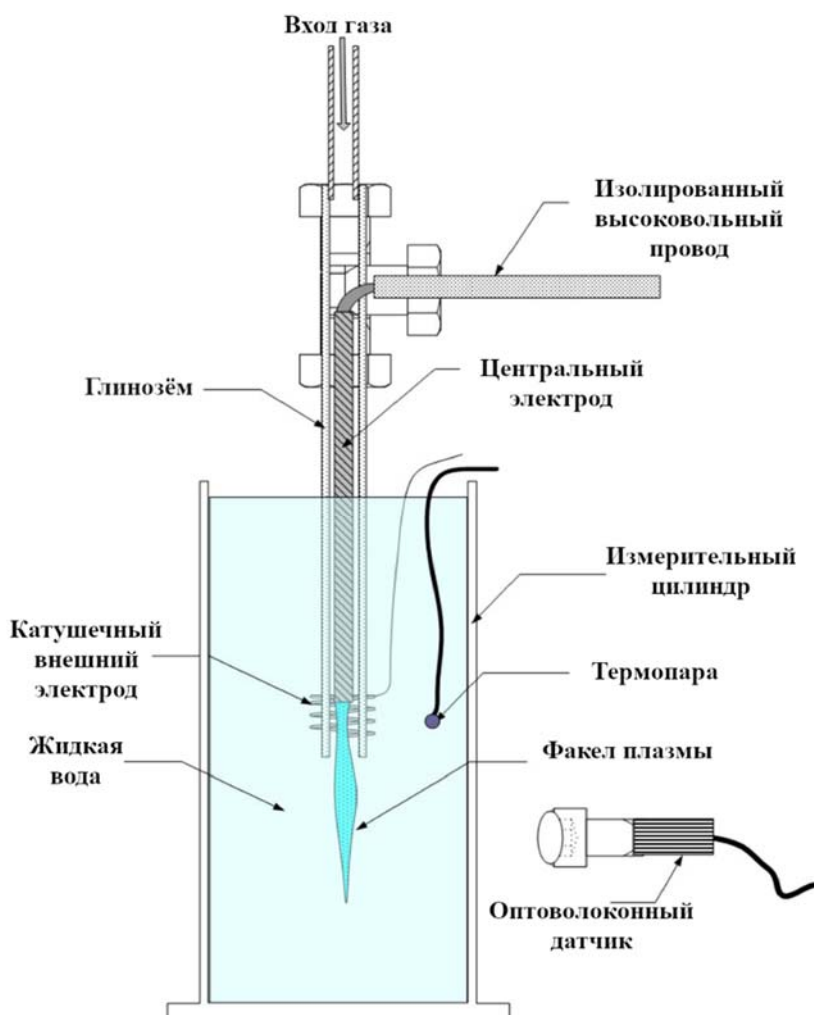


Рисунок 6 – Исследовательская установка подводной генерации плазмы методом DBD [72]

Установка работала по следующему принципу: через инжектор в виде электрода и диэлектрической трубки подавался газ. На электроды подавались высокочастотные

высоковольтные импульсы напряжения. В результате воздействия электрического поля на газ, внутри трубки образовывалась плазма, которая проталкивалась в слой жидкости, создавая тем самым зону горения в виде многочисленных пузырьков. При этом было обнаружено, что образующаяся в результате горения плазмы зона пониженного давления благоприятно влияет на условия для повторного пробы. Проведённое моделирование так же подтвердило эту теорию. Результаты моделирования представлены на рисунке 7.

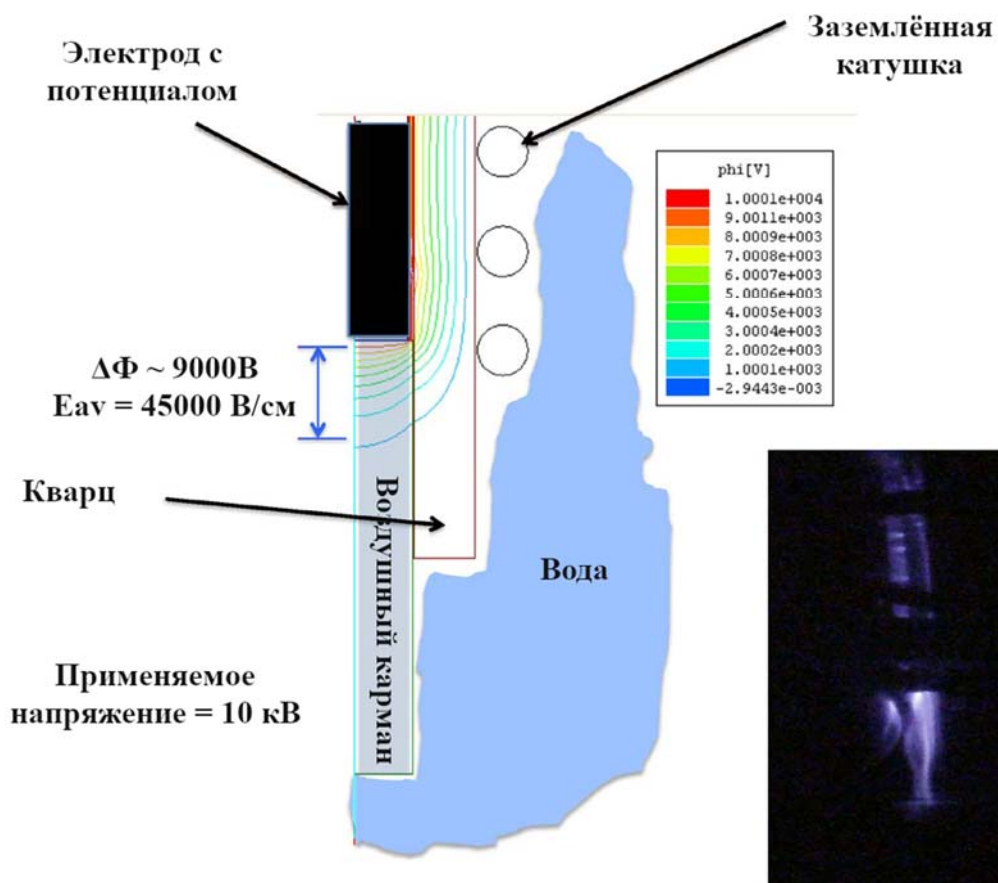


Рисунок 7 – Моделирование горение плазмы при использовании DBD метода [72]

При взаимодействии плазмы с границей раздела фаз происходит значительное увеличение количества радикалов. Предположительно при низких частотах возбуждения (менее 5 кГц) происходят микроразряды. Так, на рисунке 7 продемонстрировано одновременное свечение как коронных разрядов, так и свечение плазмы.

Воздействие на красители в плазме происходит по уже описанной схеме, а именно за счёт образования большого количества радикалов ОН, а также за счёт выделение озона из-за образующихся разрядов в газе. Рис. 8 наглядно иллюстрирует снижение оптической плотности растворов красителя (концентрации красителя 43 мг/л) в деионизованной воде. Молярность раствора уменьшилась с  $1,7 \cdot 10^{-4}$  М до  $1,2 \cdot 10^{-5}$  М за 7 минут обработки.



Рисунок 8 – Разложение метиленового синего красителя под воздействием плазмы [72]

Так же было изучено изменение в процессе обработки pH для данных образцов. Результаты экспериментов, представленные на рис. 9, свидетельствуют о том, что pH растворов значительно снижается, то есть кислотность среды повышается.

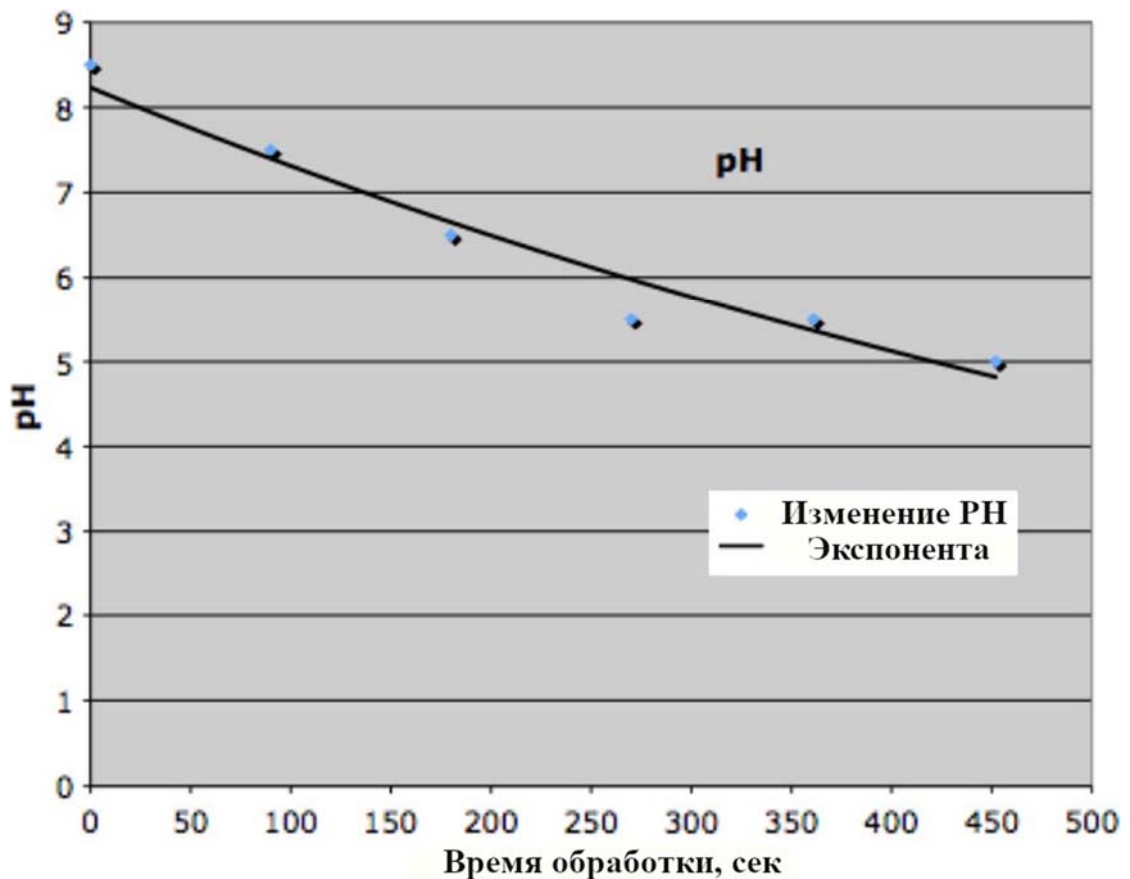


Рисунок 9 – Изменение pH от времени обработки [72]

Наиболее вероятным механизмом образования кислой среды, кроме процесса образования радикалов из воды, может быть восстановление кислот на основе азота за счёт его большого

содержания в воздухе. При этом не стоит также исключать возможность образования кислот из побочных продуктов химических реакций, образующихся в процессе разложения красителя.

Важно отметить, что результатом обработки должно быть не только обесцвечивание воды, но и отсутствие в ней токсичных соединений. Образование кислот и остаточных активных веществ может стать проблемой, аналогичной, той что возникает при использовании традиционных способов очистки, таких как хлорирование. Для проверки на токсичность обработанная вода заселялась живыми клетками меланомы, которые чувствительны к образуемым продуктам. В итоге более 90% клеток выжили, что говорит о присутствии токсичности, но в незначительной степени.

### **1.8. Физика процесса образования плазмы в пузырях газа**

Рассмотренные ранее различные способы генерации плазменного разряда в жидкой среде указывают на необходимость исследования механизмов образования плазмы. Основной технологической проблемой является то, что обрабатываемая жидкость в описанных ранее способах статична, а расстояние между электродами не велико. Необходимо разработать новый подход, в котором будет иметься возможность избавиться от этих ограничений.

Для того, чтобы обосновать возможность реализации новых подходов был исследован механизм образования разряда в газовых пузырьках, образующихся внутри жидкости. Основным преимуществом в этом случае является то, что образование стримера может происходить в результате перепрыгивания разряда от пузырька к пузырю путём фотоионизации. Необходимо создание потока пузырей, движущихся в одном направлении. Для проверки возможности применения такого способа в Мичиганском Университета был исследован процесс возникновения разряда в изолированном пузыре [72]. Для создания изолированного пузыря жидкость подвергалась воздействию ультразвуковых колебаний. Схема эксперимента показана на рис. 10.

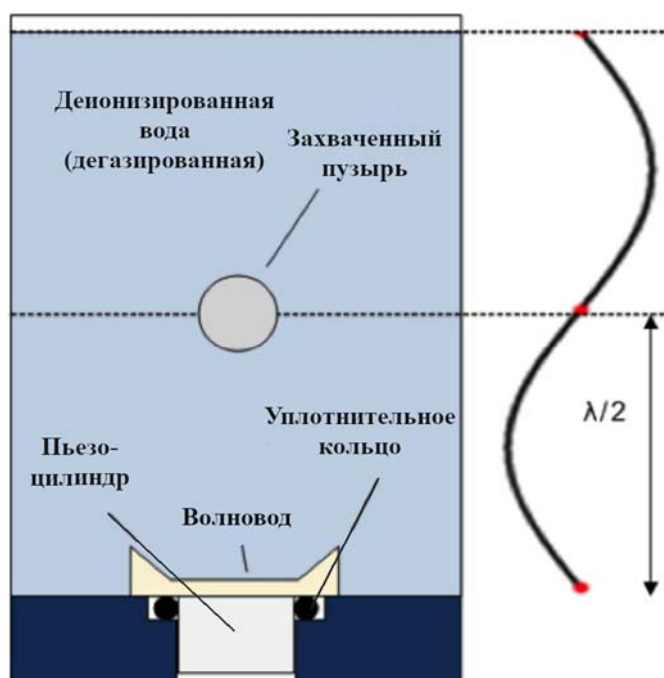


Рисунок 10 – Установка для создания изолированного во времени пузырька в объёме жидкости [72]

После того, как был создан «левитирующий» пузырек, сквозь него были проведены импульсы электрического тока. Для этого использовались пространственно разделенные электроды. Приложенное электрическое поле воздействует на электрический заряд, находящийся на границе раздела жидкость-газ. Наличие этого заряда определяется с одной стороны имеющимся на границе раздела градиентом диэлектрической проницаемости, с другой стороны заряда возникающего в результате наличия в растворе ионов, определяющих его проводимость. Если подаваемое напряжение достаточно велико, пузырек может сильно измениться как в форме, так и в объеме. Такое изменение формы и объема пузырька обусловлено давлением газа внутри него, которое попутно меняет и кривизну диэлектрической границы. При этом возникающие электрические поля могут локально значительно возрастать и приближаться к значениям достаточным для возникновения пробоя. Было показано, что характер протекающих процессов сильно зависел от формы подаваемого высоковольтного импульса. При ультразвуковом воздействии на изолированный пузырек также можно изменять его форму и объем. Естественно при этом будут меняться как величина напряженности поля её конфигурация внутри него. Изменение геометрических размеров пузырька при ультразвуковом воздействии проводилось методом высокоскоростной фотосъёмки при камере со 5000 кадров в секунду. Так было выявлено, что площадь поперечного сечения пузырька изменялась на 120% по сравнению с исходным состоянием. При этом отмечалось, что в электрическом поле пузырек мог приобретать

эллиптическую форму [76]. При уменьшении воздействия электрического поля вплоть до нуля, форма пузырька вновь становится близкой к сферической.

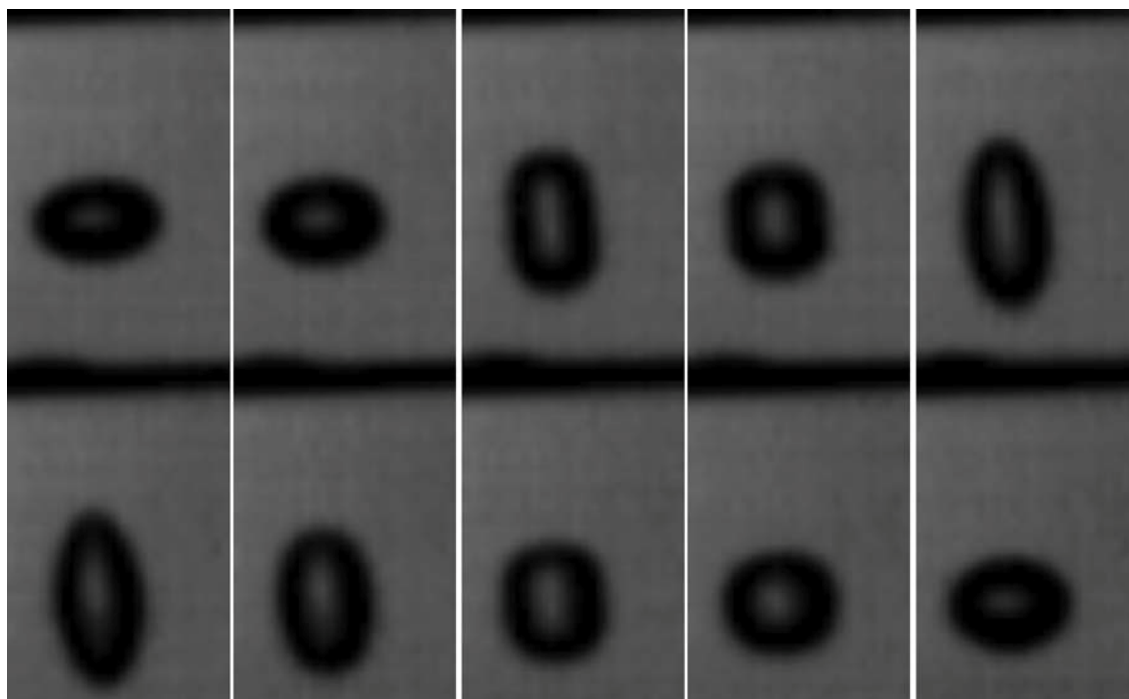


Рисунок 11 - Колебания левитирующего в водной среде пузырька воздуха при импульсном электрическом возбуждении. (190 мс на кадр, межэлектродный зазор 2,3 мм) [72]

Изменение формы поверхности пузырька представляет особый интерес, поскольку форма определяет распределение электрического поля внутри него, которое при определенных условиях может быть сфокусировано, что может привести к увеличению вероятности пробоя. В работе [77] рассматривались колебания пузырька, описываемые сферической гармоникой с азимутальной симметрией ( $m = 0$ ). В этом конкретном примере, показанном на рис. 11, в колебаниях преобладает мода  $n = 2$ . Однако, когда пузырек достигает своего максимального объема, на острых концах эллипса возникают колебания, соответствующие гармоникам более высокого порядка. При этом возникают капиллярные волны и должно наблюдаться локальное увеличение электрического поля. Было замечено, что формирование стримеров в пузыре сильно искажает границу раздела воздух-пузырь, в значительной степени из-за чрезвычайно высокой напряженности поля на кончике стримера. Локальные всплески давления возбуждают распространение поверхностных капиллярных волн. Эти локальные искажения, изображенные на рис. 12, усиливают приложенное электрическое поле, создавая благоприятные условия для образования последующих пробоев.

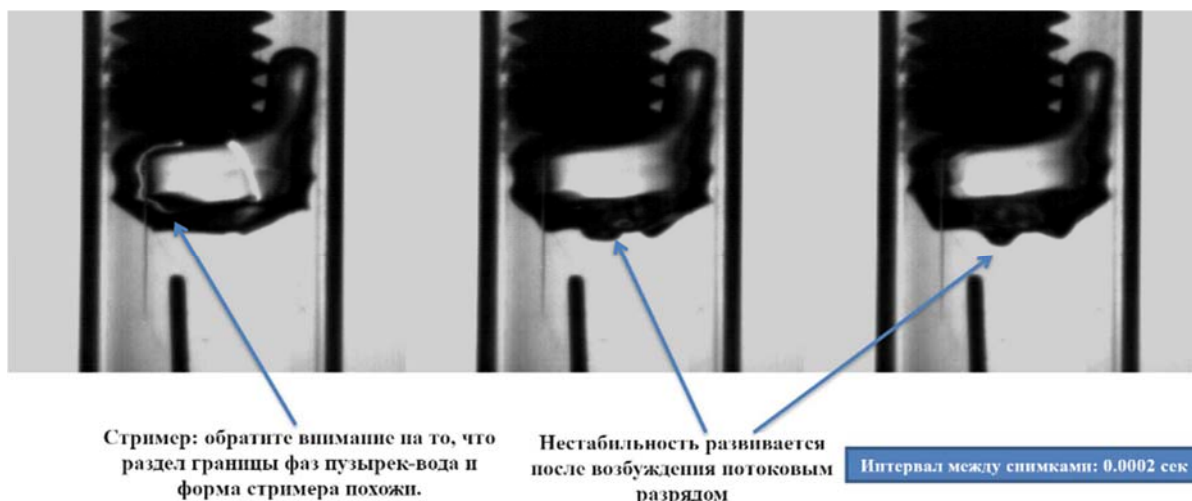


Рисунок 12 - Колебания капиллярных волн, индуцированные образованием стримеров [72]

Таким образом можно прийти к выводу, что при наличии большого количества пузырей возможно образование стабильного разряда во всём объёме жидкости. Создание искусственной среды, может значительно упростить образование плазмы в постоянном потоке.

На данный момент продолжают исследования в области возможности применения методов, основанных на плазменном воздействии на сточные воды для решения практических задач. Плазменные методы является многообещающим и потенциально применимым способом очистки как воды для бытовых нужд, так и сточных вод промышленности. При этом стоит отметить, что плазма может использоваться не только как отдельный метод, но и в сочетании с уже существующими на очистных сооружениях методами. Однако, этот способ очистки по-прежнему малоизучен. Для применения его как технологии требуется множество исследований, которые включают как технические, так и фундаментальные вопросы. В качестве информационной базы уже имеется достаточно данных для формирования предположения о успешной и эффективной комплексной очистке с помощью плазмы воды от сложных загрязнений, а также строятся положительные прогнозы на практическое применение, но между лабораторными экспериментами и реальным аппаратом всё ещё большой разрыв.

Здесь стоит отметить, что задача масштабирования на этом этапе исследования фактически ключевая, поскольку описанные ранее процессы в основном проводились в небольших объёмах. Потенциальным решением являются проточные реакторы с возможностью параллельного проведения процесса (кластерные реакторы). При этом исследования в области применения электрического поля к пузырькам показали, что процесс может протекать и в больших объёмах. Следовательно, основные исследования стоит проводить именно в этом направлении. Так был предложен новый способ образования плазмы в проточных реакторах.

## Глава 2. Физико-химические основы метода холодной плазмы

### 2.1. Математическая модель образования разряда в плазме

При обработке потока жидкости методом плазмы в проточном реакторе, в обрабатываемой зоне образуются локальные электрические пробой, сопровождающиеся образованием стримеров – тонких микроканалов между пузырьками с ионизированной паровоздушной средой внутри. В результате происходит непрерывное высвобождение активных веществ, в частности свободных радикалов, способных оказывать на содержащиеся в воде загрязнители мощное химическое воздействие, попутно нагревая образуя микрозоны с высокой температурой и давлением.

Поскольку основной средой в которой образуется разряд являются образуемые в объёме ректора пузырьки газа, то для описания процесса горения плазмы можно сформулировать следующие положения: предположим, что концентрация пузырьков достаточна для образования каналов с разреженным газом, в которых образуется плазма, при этом расстояние между кавитирующими полостями незначительно. Также для простоты будем полагать, что все пузырьки обладают одинаковым радиусом и описываются одним и тем же уравнением. Таким образом, можно развить модифицированный критерий Пашена для кавитационного канала, в предположении равенства давления внутри одного пузырька и давления всего канала, что позволит определить теоретическую оптимальную длину зоны горения плазмы, при которой энергетические затраты на осуществление процесса будут минимальными. Построение модели проводилось совместно с Голубовым А.А., Карабасовым Т, Васенко А.С.

Уравнение, описывающее изменения радиуса кавитационной полости в поле ультразвуковой волны, известное как уравнение Нолтинга-Неппайреса (2.1):

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho_0} \left[ \left( P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R} - (P_0 - P_A \sin \omega t) \right] \quad (2.1)$$

$P_0$  - начальное давление в пузырьке [Па] ( $10^5$  Па);  $P_A$  - амплитуда давления излучения [Па];  $\omega$  - частота акустического излучения [Гц];  $R_0$  - начальный радиус пузырька [м];  $\rho_0$  - плотность жидкости [ $\text{кг}/\text{м}^3$ ] ( $997 \text{ кг}/\text{м}^3$  для воды);  $\sigma$  - поверхностное натяжение жидкости [Н/м] ( $72,86 \cdot 10^{-3}$  для воды при  $20 \text{ C}^\circ$ ). Уравнение (2.1) в безразмерной форме,

$$r\ddot{r} + \frac{3}{2}\dot{r}^2 = \delta [r^{-3\gamma} - 1 + p \sin \tau + \alpha (r^{-3\gamma} - r^{-1})] \quad (2.2)$$



$$\delta = \frac{P_0}{\rho_0 \omega^2 R_0^2} \quad (2.3)$$

$$\alpha = \frac{2\sigma}{R_0 P_0} \quad (2.4)$$

$$r = \frac{R}{R_0}, p = \frac{P}{P_0}, \tau = \omega t \quad (2.5)$$

В предположении идеального газа в пузырьках, а также пренебрегая тепло- и массопереносом можно записать выражение для давления внутри полости как,

$$P_T(R) = \left( P_0 + 2 \frac{\sigma}{R_0} \right) \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} \quad (2.6)$$

Для изотермического процесса  $\gamma = 1$ . Решая уравнение (2.1) можно получить характерный радиус пузырька при соответствующих параметрах. Затем воспользовавшись (2.2) получить зависимость для давления внутри пузырька и в рамках нашего предположения получить давление в кавитационном канале. Для того, чтобы учесть влияние температуры на давление внутри пузырька необходимо также рассмотреть эффекты массо- и теплопереноса.

Для описания экспериментальных кривых  $U_n(pd)$  можно воспользоваться таунсендовским механизмом пробоя газовых промежутков. На основе этого механизма может быть получен закон Пашена,

$$U_n = \frac{Bpd}{\ln \left[ \frac{Apd}{\ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma} \right)} \right]} \quad (2.7)$$

где  $A$  и  $B$ - коэффициенты определяемые из эксперимента;  $p$ - давление газа;  $d$ - расстояние между электродами;  $\gamma$ - число электронов, выходящих из катода на один падающий положительный ион. Соотношение (4) также можно переписать, учитывая поляризацию пузырька, вследствие которой изменится напряженность  $E$  в пузырьке

В результате решения нелинейного уравнения было выявлено, что для режима работы с частотами ультразвука порядка  $20-60$  кГц и амплитудой давления  $0,7$  Мпа для различных начальных радиусов пузырьков  $R_0$  наблюдается увеличение радиуса до значений от  $\frac{R}{R_0} \sim 5$  до  $\frac{R}{R_0} \sim 100$ . На рисунке 13 показаны кривые роста пузырьков в логарифмическом масштабе. Можно также заметить, что в определенный момент полость коллапсирует.

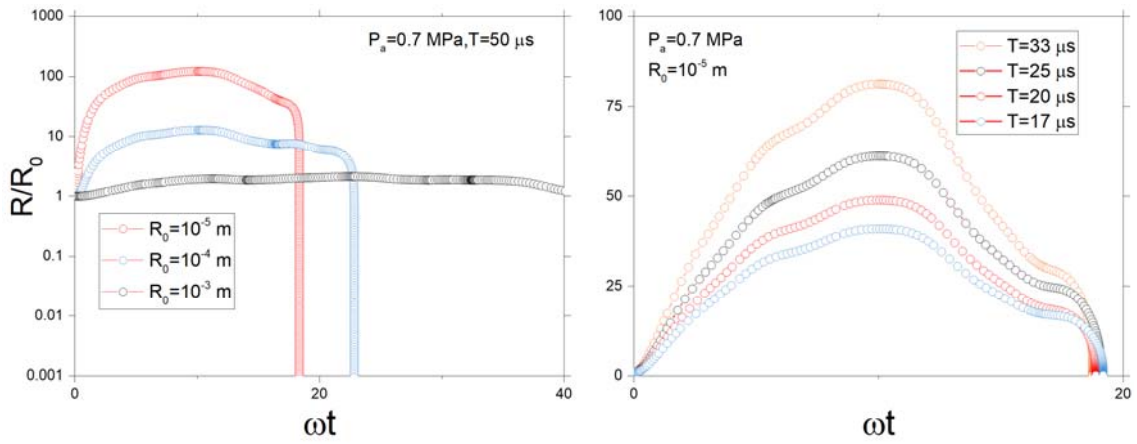


Рисунок 13 – Зависимости нормированных радиусов пузырьков от  $\tau = \omega t$ , где  $\omega = 2\pi f$

При данных параметрах пузырьки увеличиваются до примерно одинакового размера  $R \approx 5 \cdot 10^{-3} m$ . Можно оценить давление в пузырьке используя формулу (2.6) подставив наименьший начальный радиус  $R_0 = 10^{-5} m$ , приняв  $P_0 = 10^5 Pa$ ,  $\sigma = 0$ ,

$$\frac{P_T(R)}{P_0} = \left(\frac{R}{R_0}\right)^{-3} \quad (2.8)$$

Для изотермического процесса  $\gamma = 1$ . Из выражения выше видно, что давление в полости падает на 6 порядков до значений  $P \sim 0.1 Pa$  при начальном радиусе кавитирующего пузырька  $R_0 = 10^{-5} m$ .

Используя полученное значение давления можно приближенно построить зависимости напряжения пробоя от расстояния между электродами, которые представляют собой кривые Пашена.

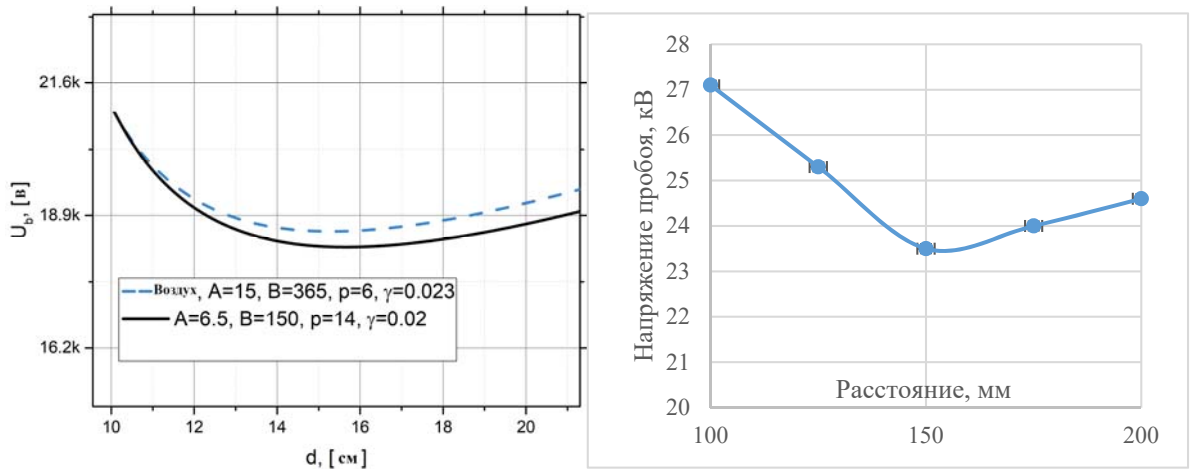


Рисунок 14 – (а) Расчётные значения кривых пробоя при различных параметрах.  $A$  и  $B$ -экспериментальные коэффициенты таунсендовского механизма пробоя;  $p$ - давление газа;  $d$ -

расстояние между электродами;  $\gamma$ - число электронов, выходящих из катода на один падающий положительный ион, (б) результаты экспериментов на пробой в трубках разной длины

Исходя из расчётных данных об различных предполагаемых режимах работы, сформированных из полученных кривых Пашена, было установлено, что наиболее оптимальным значением длины реактора, при котором наблюдается минимальное необходимое напряжение для пробоя, в большинстве случаев находится в диапазоне от 150 до 200 мм. Эти данные далее были использованы для создания экспериментальной установки плазмы в поле развитой кавитации, в которой были проведены исследования на электрический пробой при различных длинах рабочей камеры (рис 14 б). Результаты полученные экспериментальным путём совпали с расчётными данными.

## 2.2. Конструкция лабораторной экспериментальной установки

Для исследования явления возникновения разряда в потоке квитирующей жидкости в ИОНХ РАН им. Курнакова была спроектирована и изготовлена проточная экспериментальная установка. Схематичное изображение установки представлено на рисунке 15, а процесс горения изображён на рисунке 16.

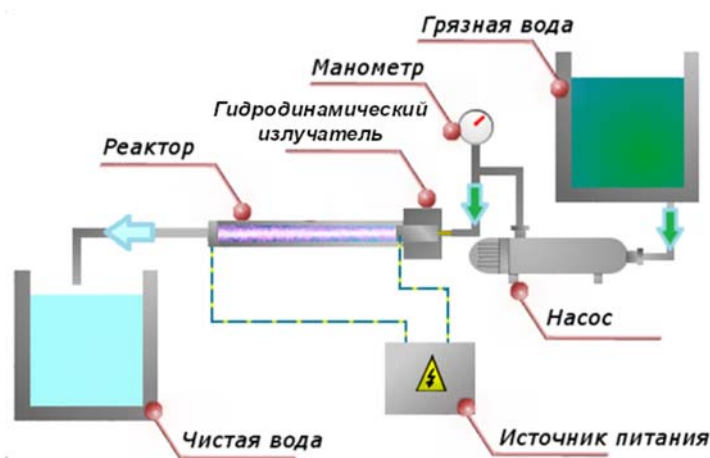


Рисунок 15 – Схематичное изображение плазматической экспериментальной установки



Рисунок 16 - Внешний вид работающего плазменного реактора

В состав установки входят баки для загрязненной и обработанной воды, насос, манометр, гидродинамический излучатель, реактор (в виде кварцевой трубки с вмонтированными электродами) и источник питания. Производительность лабораторной установки составляла 1 м<sup>3</sup>/час.

Экспериментальная установка работает следующим образом: в резервуар заливается вода с модельным раствором и тщательно перемешивается, затем полученная смесь через насос подаётся в плазменный реактор через гидродинамический излучатель с вмонтированным электродом. За счёт подаваемого на электроды переменного напряжения, в области кавитации по всей длине цилиндрической части реактора образуется объемный плазменный разряд.

Для формирования кавитационной области в потоке жидкости используется гидродинамический излучатель. Такие излучатели имеют ряд технологических преимуществ, таких как: простота в изготовлении, высокая надежность (благодаря отсутствию электронных компонентов), низкий расход электроэнергии для обеспечения процесса. Известно, что вся жидкость, поступающая в излучатель, проходит через кавитационную область, являясь одновременно как источником звука, так и объектом озвучивания [78].

В результате анализа конструкций гидродинамических излучателей, было определена наиболее эффективная вариация исполнения - излучатель с перегородкой или сопло с центральным телом [79]. Его основное отличие заключается в том, что поток жидкости поступает не прямококом через выходное отверстие определённой формы, а огибает препятствие, сталкиваясь и перемешиваясь перед выходом из излучателя. Такая конструкция позволяет достичь турбулентного движения потоков жидкости без связи с атмосферой, при этом вблизи выходного отверстия в области разрежения образуется зона развитой кавитации. Особенности конструкции такого излучателя проиллюстрированы на рис. 17.

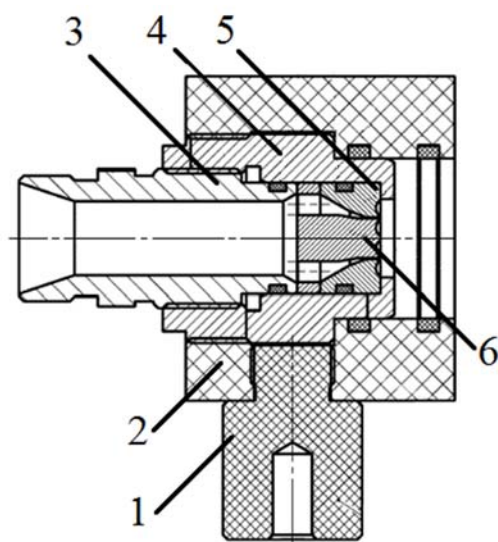


Рисунок 17 - Конструкция гидродинамического излучателя с перегородкой: 1 – стойка крепления; 2 – держатель; 3 – переходник для рукава высокого давления; 4 – корпус форсунки; 5 – резонаторная камера; 6 – перегородка

В качестве рабочей зоны реактора была использована кварцевая трубка, в которой визуально определялись размеры факела кавитационных пузырьков, образующихся при работе гидродинамического излучателя (рис. 18).

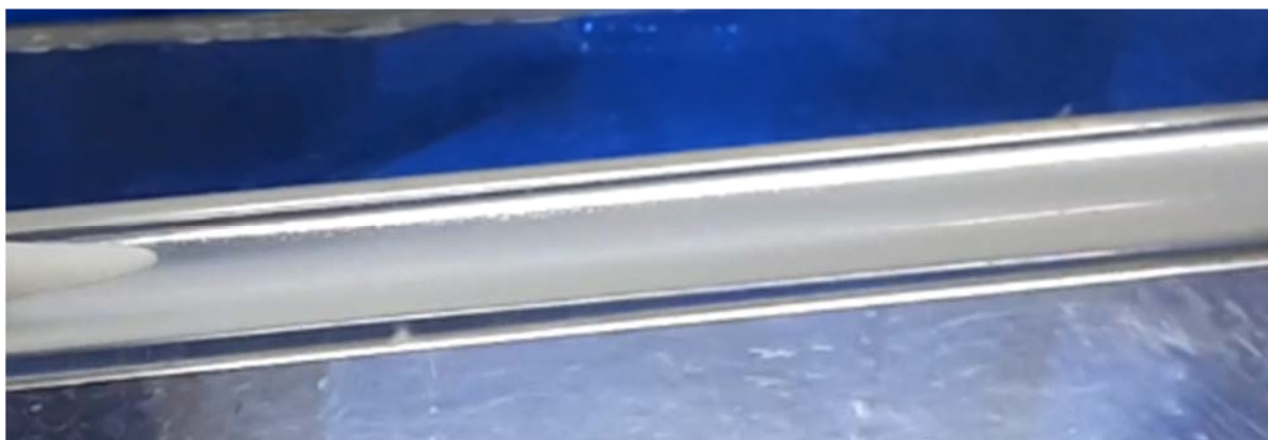


Рисунок 18 – Факел кавитационных пузырьков без плазмы в кварцевой трубке

В процессе отладки установки была проведена оценка возможной длины факела кавитационных пузырьков. Для этого регулятор давления на насосе устанавливался в крайнее положение, а затем плавно поворачивался для увеличения входного давления. При каждом увеличении давления на 0,5 МПа (которое определялось по мантометру на насосе) проводился замер длины факела. В результате была обнаружена зависимость длины кавитационной области от давления жидкости, подаваемой на гидродинамический излучатель. При этом полученная зависимость являлась не линейной: при низких питающих давлениях наблюдался плавный рост

длины области пузырьков с 20 до 50 мм, однако далее, при давлениях, достигающих приблизительно 5-6 МПа, факел пузырьков увеличивался в 3-4 раза резким скачком, поскольку гидродинамический излучатель выходил в другой режим работы. Дальнейшее увеличение давления не приводило к заметному увеличению размеров кавитационной области, которая оставалась в пределах 190-230 мм.

После того, как была определена примерная длина образования факела, на концах трубки были размещены электроды таким образом, чтобы один из контактов находился у излучателя, в то время как другой контакт замыкал факел с обратной стороны. В результате, в экспериментальной установке образовывалась плазма по всей длине реактора, минимальное давление, при котором зажигалась плазма, составляло 3 МПа, причём полный факел наблюдался лишь при 11 МПа, в противном случае зажигалась лишь часть реактора, поскольку необходимые для процесса пузырьки формировались только вблизи гидродинамического излучателя.

Таким образом был получен стабильный процесс горения плазмы в потоке жидкости в поле развитой кавитации, а также выявлено теоретическое оптимальное значение входного давления чуть более 6 МПа, соответствующее переходному значению режима работы гидродинамического излучателя.

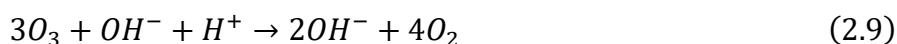
### **2.3. Физико-химические основы воздействия холодной плазмы на загрязнители**

Согласно сформулированной гипотезе, при обработке потока кавитирующей жидкости электрическим разрядом образуются локальные электрические пробой, сопровождающиеся образованием стримеров – тонких микроканалов между пузырьками с ионизированной паровоздушной средой внутри. В результате происходит непрерывное высвобождение свободных радикалов, способных оказывать на содержащиеся в воде загрязнители мощное окислительное воздействие.

Химия процесса зависит непосредственно от обрабатываемого вещества, однако в случае обработки воды (в том числе загрязненной), основной химической реакцией можно считать диссоциацию, то есть разделение молекулы воды на отрицательно заряженный гидроксид ион, играющий роль «быстрого» окислителя, и положительный ион водорода, являющийся хорошим восстановителем. Вместе, они реагируют с большинством органических молекул, таких как белки, липиды и нуклеиновые кислоты, разрушая их. Ионы гидроксила обладают высоким восстановительным потенциалом (2,7 эВ). При этом, в результате рекомбинации могут образовываться не только ионы, но и отдельные радикалы, так же участвующие в многочисленных реакциях с загрязнителями.

Важно отметить, что диссоциация происходит внутри пузырьков, поскольку они являются диэлектрическими зонами, в которых образуется разряд. Образующиеся продукты распада мгновенно перемещаются к границе раздела фаз. При этом, работа установки сопровождается акустическими колебаниями, благодаря чему продукты реакции распространяются в потоке жидкости, обновляя границу раздела фаз ещё не вступившими в реакцию веществами. Свободный водород образует газ.

Ещё одним источником радикалов может являться озон. Являясь промежуточным звеном, теоретически он появляется в малых количествах за счёт ультрафиолетового излучения и возникающих разрядов в захватываемом воздухе. Часть озона может вступить в реакцию на границе раздела фаз, однако основная масса вступает в реакцию с ионами водорода и образуют дополнительные ионы гидроксида.



Воздействие электромагнитного поля так же само по себе расщепляет сложные вещества до низкомолекулярных соединений, более «удобных» для процесса окисления в условиях горения плазмы, поскольку не требуется дополнительная энергия на разрыв химических связей

Основываясь на перечисленных механизмах можно предположить, что разрабатываемый метод обладает хорошим потенциалом как в области очистки сточных вод от микробиологических загрязнений, так и в области очистки сточных вод от сложных химических загрязнений. При этом, воздействие на химические загрязнители является сложным процессом, при котором могут инициироваться различные химические реакции, протекающие параллельно. Это позволяет применять плазму более широко.

#### **2.4. Исследование активных форм кислорода, образующихся при обработке потока квитирующей жидкости электрическим разрядом**

Для подтверждения наличия перечисленных выше активных форм кислорода был проведён эксперимент по анализу хемилюминесцентного свечения обработанной воды. Исследование проводилось совместно с Баранчиковым А.Е., Созаруковой М.М., Каменевоу С.В. Для этого, воду предварительно подвергли воздействию плазмы, а затем с помощью хемилюминометра регистрировали уровень свечения. В качестве образцов выступал контрольный образец необработанной воды (определение шума) и образец, обработанный в плазме. В этом же эксперименте так же рассматривалась возможность катализа. Для этого в воду перед обработкой добавлялся оксид церия с концентрацией 5 мг/л и 50 мг/л. Хемилюминесценцию регистрировали в пластиковых (полистирол) кюветах при RT. Общий

объем исследуемой системы в кювете – 1.000 мл. ХЛ-система состояла из буферного раствора Phosphate buffer solution (PBS, 100 мМ, рН 7.4), ХЛ-зонда (или активатора) и анализируемого образца. В качестве ХЛ-зондов в работе были использован L-012 (8-амино-5-хлор-2,3-дигидро-7-фенил-мононатриевая соль) - высокочувствительный аналог люминола.

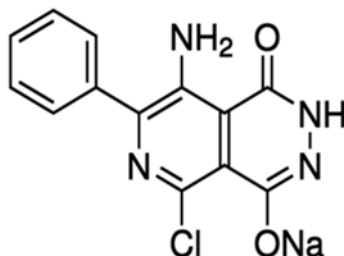
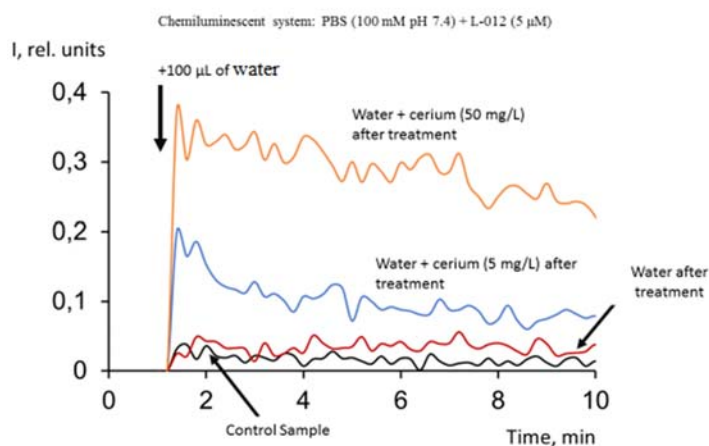


Рисунок 19 – Структура хемолуминесцентного зонда L-012

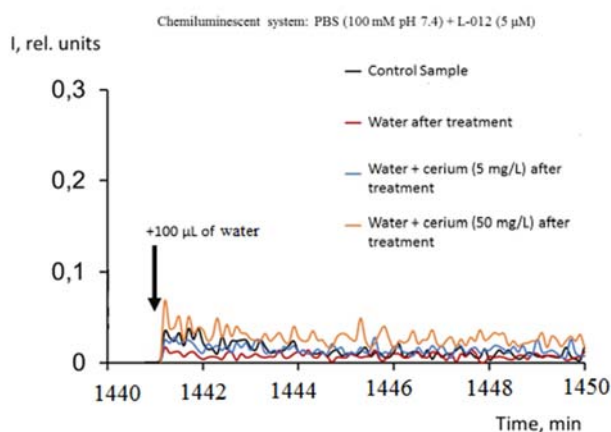
Установлено, что обработанная вода имеет определённый уровень хемолуминесцентного свечения, которой держится некоторый промежуток времени, в то время как наличие церия значительно усиливает этот эффект (Рис. 20). Таким образом было подтверждено не только наличие активных форм кислорода, но и возможность улучшения процесса горения за счёт добавления различных катализаторов, а также сформирована гипотеза о пролонгированном воздействии плазмы после обработки.

Основываясь на результатах работы J. Zielonka, J.D. Lambeth и В. Kalyanaraman, в которых описаны механизмы, отвечающие за свечение зонда [80], можно предположить, что в результате воздействия плазмы образуются стабильные активные формы кислорода, таких как гидроксильный радикал, перекись, озон, и их производные (возможно некоторые формы связаны с примесями, например, с содержащимися металлами). Генерация активных форм кислорода, в свою очередь, приводит к мощному окислению содержащихся в воде загрязнителей, позволяя обрабатывать воду с содержанием сложных органических веществ с большей эффективностью, чем при традиционной инъекции окислителя в обрабатываемую среду. При этом добавление церия создаёт дополнительную возможность для концентрирования и последующих реакций таких форм, являясь катализатором процесса.





(a)



(b)

Рисунок 20 – Хемоллюминесцентные кривые L-012 для контрольного образца, обработанной воды после плазмы, обработанной воды после плазмы с содержанием церия 5 мг/ли 50 мг/л; (b) аналогичные образцы спустя 24 часа после обработки

Таким образом доказано, что в процессе горения плазмы в проточном реакторе образуются активные формы кислорода. Кроме того, на примере церия можно предположить, что присутствие определённых примесей (катализаторов) теоретически может усилить эффект воздействия факторов деструкции на загрязнители.

#### 2.4. Вторичные эффекты горения плазмы

В процессе горения плазмы в потоке кавитирующей жидкости присутствуют и вторичные эффекты, положительно влияющие на осуществление процесса деструкции загрязнителей и очистки сточных вод. Одним из таких эффектов является ультрафиолетовое излучение (УФ), образующееся за счёт свечения плазмы с длиной волны излучения в УФ спектре. Доказано, что УФ обеззараживает различные поверхности и предотвращает размножение микроорганизмов за

счёт разрушения или изменения структуры ДНК и разрушения биомембран [81]. Стоит также отметить, что обеззараживание не единственный механизм воздействия на загрязнитель. Ультрафиолетовое излучение так же ценится и с химической точки зрения, являясь необходимым источником энергии для разрушения связей между молекулами и осуществления химических реакций [82]. С другой стороны, УФ так же работает и при синтезе молекул, например, при синтезе перекиси водорода. Однако УФ обладает существенным недостатком – низкой проникающей способностью. Любой загрязнитель и продукты его распада, которые могут стать препятствием, а также сам поток жидкости (в зависимости от состава), снижают эффективность и образуют необработанные зоны.

Наличие ультрафиолетового излучения в плазме было подтверждено путём наблюдения за спектром горения при помощи оптической спектрометрии, поскольку процесс горения плазмы в реакторе сопровождается ярким свечением вдоль всей длины зоны кавитации. При этом, при различных технологических режимах работы наблюдалось ярко выраженные визуальные отличия в яркости и цветности спектров. Было предположено, что наиболее эффективный режим работы соответствует максимальным значениям интенсивности свечения. Для проверки этой гипотезы при помощи спектрометра Ocean Optics был снят общий сектор излучения в диапазоне длин волн от 200 нм. до 1000 нм. На экспериментальной установке была установлена закрытая камера с отверстием для оптического волновода, а спектры были получены в процессе горения на расстоянии от выходного отверстия 40 мм гидродинамического излучателя. Типичный спектр излучения плазменного разряда приведён на Рис.21.

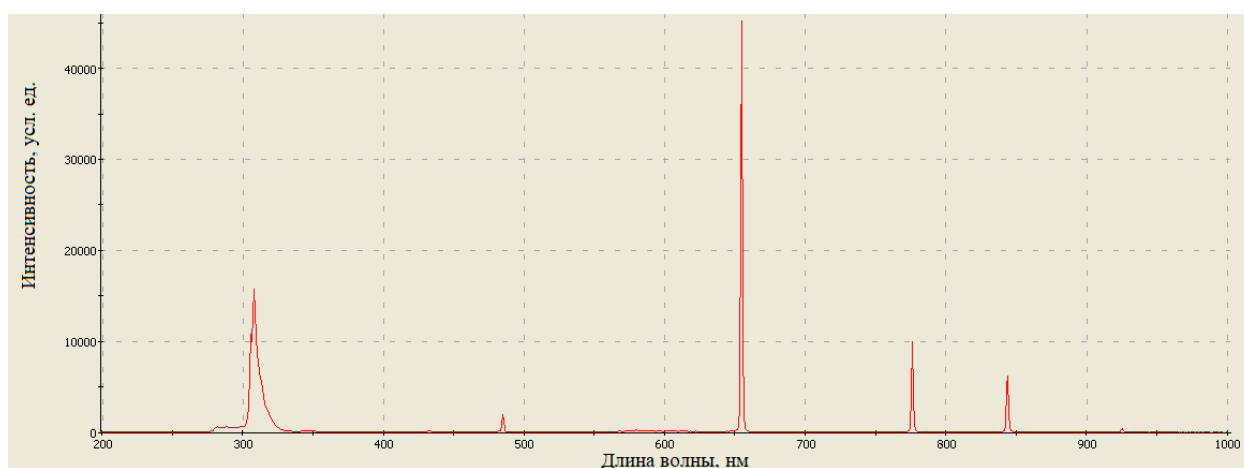


Рисунок 21 –Общий вид спектра излучения плазменного разряда, формирующегося в поле гидродинамической кавитации (серебряные электроды)

Первый пик находится в зоне ультрафиолетового излучения в диапазоне длин волн от 280 до 330 нм и соответствует гидроксид радикалу. Два следующих пика относятся к излучению в видимом спектре, которое формирует характерный розоватый оттенок: синее излучение (481-488

нм) и красное излучение (653-658 нм). Данные пики соответствуют линиям водорода и имеют наибольшую интенсивность свечения. Последние два пика находятся на границе видимого излучения. Длины волн этих пиков составляют 774-779 нм и 940-950 нм. Эти пики могут быть связаны с кислородом. Основываясь на этих данных, можно сделать вывод, что основными механизмами деструкции являются химические превращения водорода

В дополнении к полученным данным, был проведён эксперимент, при котором выявлялись изменения в спектрах при добавлении различных примесей в исходную жидкость. В качестве примесей были выбраны: вода с содержанием углеводородов 10 мг/л, а также раствор поваренной соли (NaCl) с концентрацией примерно 15 г/л. Результаты сравнились спектральных характеристик сравнивались с свечением плазмы в дистиллированной воде. Спектры, полученные в результате опыта, представлены на рисунке 22.

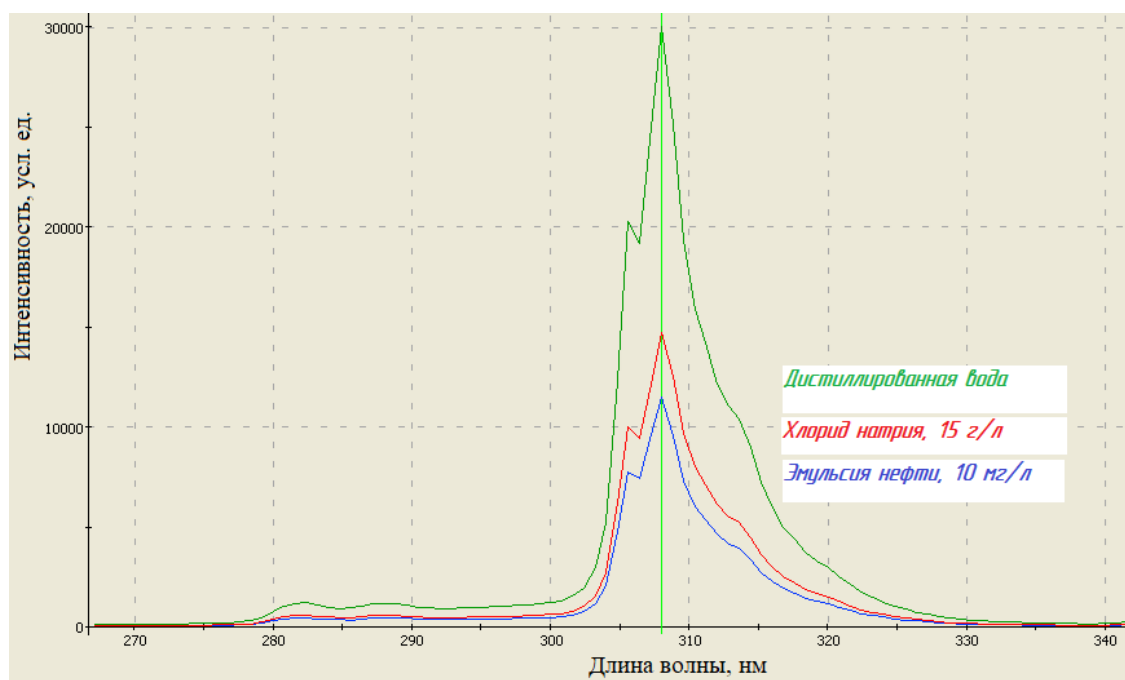


Рисунок 22 – Интенсивность свечения плазмы в ультрафиолетовом диапазоне длин волн от 260 до 340 при высоких содержаниях загрязняющих веществ

Установлено, что общая картина в зависимости от содержания примесей практически не изменяется, и пики, характерные для горения плазмы, соответствуют общей тенденции, при этом наблюдается значительное падение интенсивности свечения в зависимости от сложности загрязнения. Дистиллированная вода, являющаяся эталоном, показала максимальную интенсивность свечения. Такой эффект можно объяснить тем, что выделяемая энергия не уходит на химические преобразования, в то время как более сложные соединения требуют больше энергии, которая забирается из плазмы.

Таким образом, существует область концентрации загрязнителей, в которой применение плазмы в процессах водоочистки будет энергетически неоправданно или вовсе невозможно.

Ещё одним фактором физического воздействия является термическая обработка. Нагрев имеет локальный характер, обработанная вода на выходе из реактора имеет достаточно низкую температуру, при этом, время контакта с обрабатываемой жидкостью достаточно малое. Температура воды на выходе зависит от конфигурации реактора, например, при давлении 11 МПа. и внутреннем диаметре реактора равным 8 мм, наблюдается незначительное повышение температуры (с 21 С<sup>0</sup> до 25-27 С<sup>0</sup>). Однако, даже в таких условиях, за счёт локальных высоких температур, превышающих 1000 °С, отрицать влияние фактора термической обработки невозможно.

Последним наблюдаемым эффектом физического воздействия можно считать высокочастотные акустические колебания, возникающие в результате работы излучателя. При большом давлении на выходе образуется турбулентный поток из-за образования пузырей разряженного газа и неравномерного распределения течения жидкости. Частотная характеристика таких колебаний представляет собой шум с ярко выраженными пиками (гармониками). В форсунке с площадью сечения выходного отверстия ~0,785 мм<sup>2</sup>, например, частоты основной гармоника составляли приблизительно 20 и 100 кГц. Образующийся на выходе поток жидкости как гомогенизирует обрабатываемую среду, так и обеспечивает ее энергией для разрушения химических связей.

Отдельно стоит упомянуть воздействие ультразвука на микроорганизмы, при котором клетки разрушаются [83]. В присутствии окислительных процессов данный эффект достигает высокой эффективности. Однако, стоит отметить, что интенсивность колебаний в гидродинамическом излучателе не так велика [84]. Кроме того, серьёзной проблемой ультразвуковой очистки потока жидкости от микроорганизмов является условие работы ультразвука, а именно постоянно обновляющаяся динамическая среда, где из-за больших скоростей происходит унос обрабатываемой массы из зоны воздействия, из-за чего общая эффективность ультразвука в динамике значительно ниже чем в статике.

Наличие высокочастотного акустического воздействия было зафиксировано при помощи датчика акустического давления, которым фиксировались как частотная характеристика, так и значения интенсивности осцилляции. Измерения показали, что излучатель используемый в экспериментальной установке способен генерировать колебания в широком диапазоне частот от 0,3 до 140 кГц с интенсивностью 2,5-5,5 Вт/см<sup>2</sup>. Движущей силой процесса является перепад давлений жидкости  $P$  на входе в гидроакустический излучатель и на выходе из него.

Экспериментально полученные с помощью акустического датчика изменения давлений вблизи выходного сопла гидроакустического излучателя и частотный спектр излучения показаны на рис. 23.

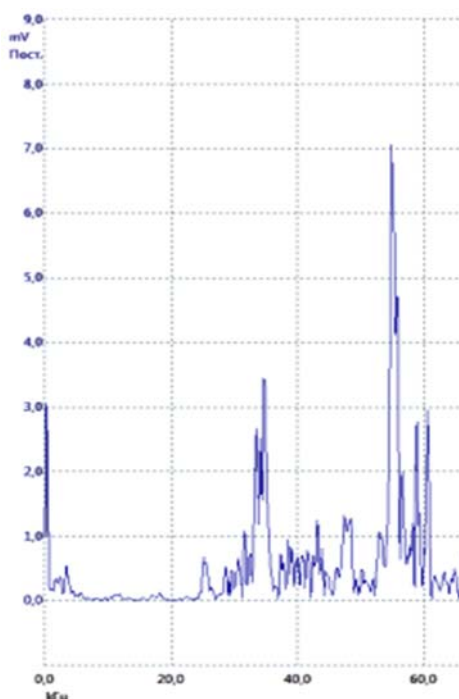


Рисунок 23 - Частотный спектр излучения вблизи выходного сопла гидроакустического излучателя

Экспериментально доказано, что плазма, может образовываться в поле развитой кавитации в потоке жидкости. Сформулирована гипотеза, объясняющая особенности происходящих при этом процессов, которая позволила построить модель зависимости напряжения пробоя от расстояния между электродами. Полученная на основании моделирования зависимость подтверждена экспериментально.

На основе сформулированной гипотезы выявлены возможные эффекты, происходящие в процессе обработки кавитирующей жидкости электрическим разрядом. Наличие описанных эффектов подтверждено экспериментально.

Таким образом, наличие многосторонних факторов воздействия на загрязнители делает разработанный метод воздействия на жидкость, универсальным и применимым в разных технологических процессах. На основе полученных данных была начата разработка нового метода очистки и обеззараживания сточных вод, а первостепенной задачей разработки стало определение оптимальных режимов обработки для получения потенциально максимального эффекта воздействия плазмы на загрязнители.

### Глава 3. Конструкции проточных плазменных реакторов. Выбор оптимальных режимов обработки сточных вод

В рамках исследования работы плазменного реактора, в первую очередь необходимо определить основные технологические параметры, при которых возможно эффективное осуществление технологического процесса очистки стоков. В процессе выбора режима работы гидродинамического излучателя измерялась зависимость давления в разрядной камере от величины давления жидкости подаваемой на вход аппарата. Исследования проводились совместно с Никоновым Р.В, Войтовым Ю.И., Абрамовым В.О.

Установлено, что в режиме развитой кавитации на выходе гидродинамического излучателя образуется область пониженного давления, причем степень разрежения увеличивается с ростом давления на входе в гидродинамический излучатель. Результаты измерений приведены на Рис. 24.

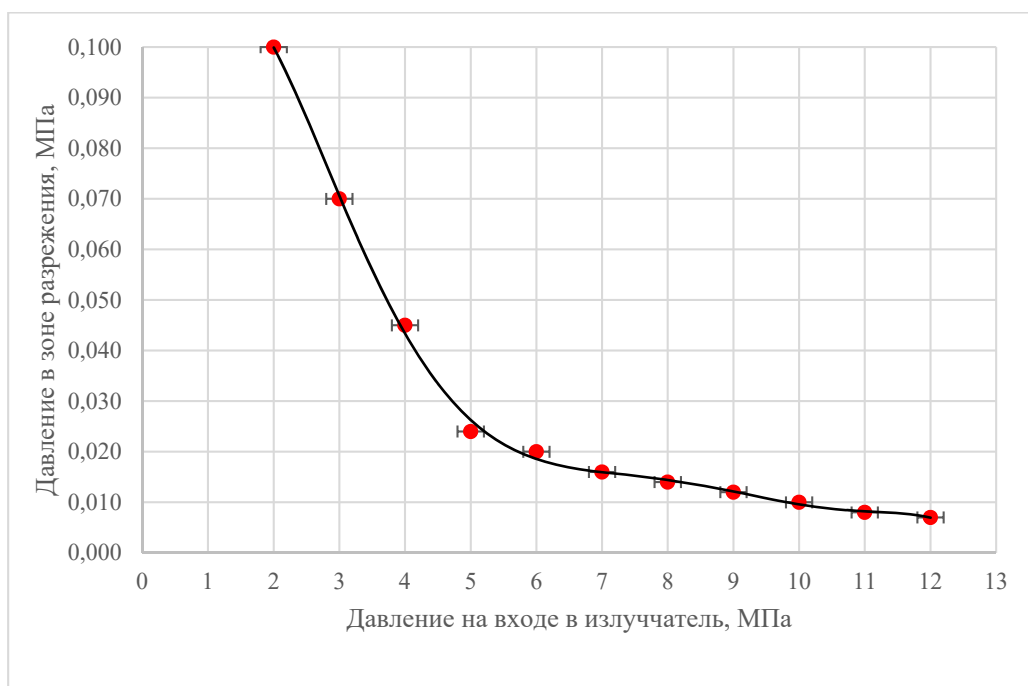
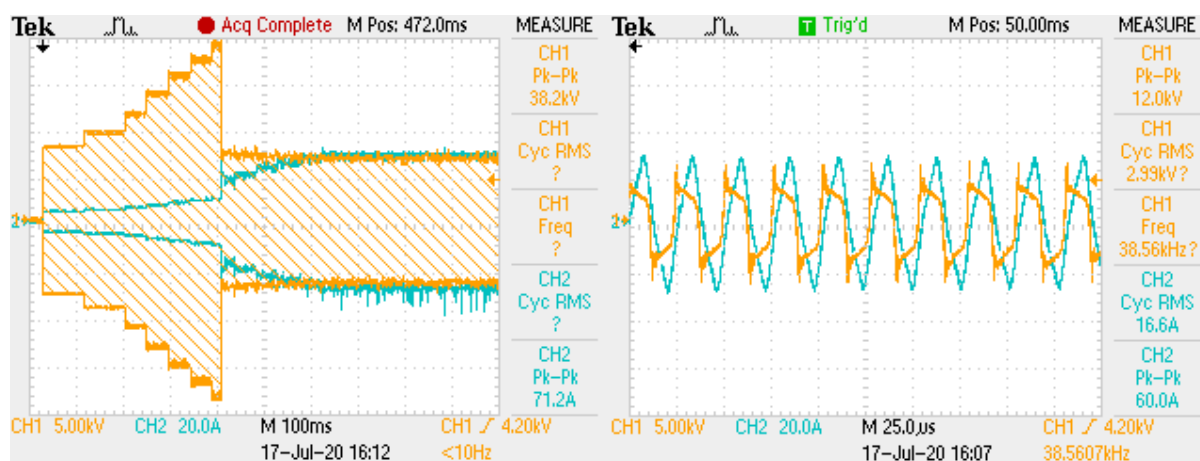


Рисунок 24 – Зависимость давления в зоне разрежения от давления на входе в гидродинамический излучатель

В ходе исследований также была обнаружена зависимость между давлением на входе в гидродинамический излучатель в реакторе и величинами напряжения пробоя и стабильного горения плазменного разряда (рис. 26). Обеспечить стабильное горение разряда удавалось только в том случае, когда для электропитания питания использовалось переменное напряжение частотой выше 25 кГц. При использовании постоянного тока горение плазмы не наблюдалось.

Можно предположить, что данное явление связано с обратными импульсами тока, гасящими разряд.

Были проведены исследования изменения вольтамперных характеристик в процессе пробоя и стабильного горения разряда. Для этого на электроды реактора подавалось переменное напряжение с частотой 38 кГц, амплитуда которого пошагово увеличивалась. Исследования осциллограмм, снятых с разрядной камеры, показали, что при возникновении пробоя скачкообразно уменьшается значение подаваемого напряжения и одновременно увеличивалась сила тока как это показано на рис. 25 А. Следует отметить, на осциллограммах, снимаемых в процессе стабильного горения плазменного разряда, также отчетливо видно, что значения напряжения достигают своих пиковых значений, а затем падают (Рис. 25 Б). При этом в процессе падения первая производная от изменения напряжения два раза скачкообразно меняет свои значения. Несмотря на то, что изменения, наблюдаемые в осциллограммах напряжений, явно указывали на нестабильность процесса горения плазмы, осциллограммы тока были близки к синусоидальным.



А)

Б)

Рисунок 25 – Осциллограмма горения плазмы в реакторе длиной 150 мм

Для определения начальной точки зависимости напряжения пробоя от давления в реакторе при фиксированном давлении на входе в гидродинамический излучатель регулятор напряжения на источнике питания выставлялся в начальную (минимальную) позицию и увеличивается постепенно до 10 кВ с шагом 0.2 кВ. В случае, если плазма не зажигалась, то при помощи регулятора на насосе, давление на входе в гидродинамический излучатель увеличивалась на 1 МПа. Регулятор напряжения сбрасывался в начальную позицию (при каждом изменении давления). Фиксировалось давление и напряжение, при которых наблюдалось начало горения, переходящее в стабильный процесс. Измерения в значениях как напряжения, так и тока,

наблюдаемые при первичном пробое, фиксировались с помощью осциллографа. Таким образом, первая серия экспериментов заключалась в определении верхней и нижней границ значений давления и напряжения, при которых обеспечивалось возможность стабильной обработки потока жидкости плазменным разрядом. Результаты эксперимента представлены на Рис. 25.

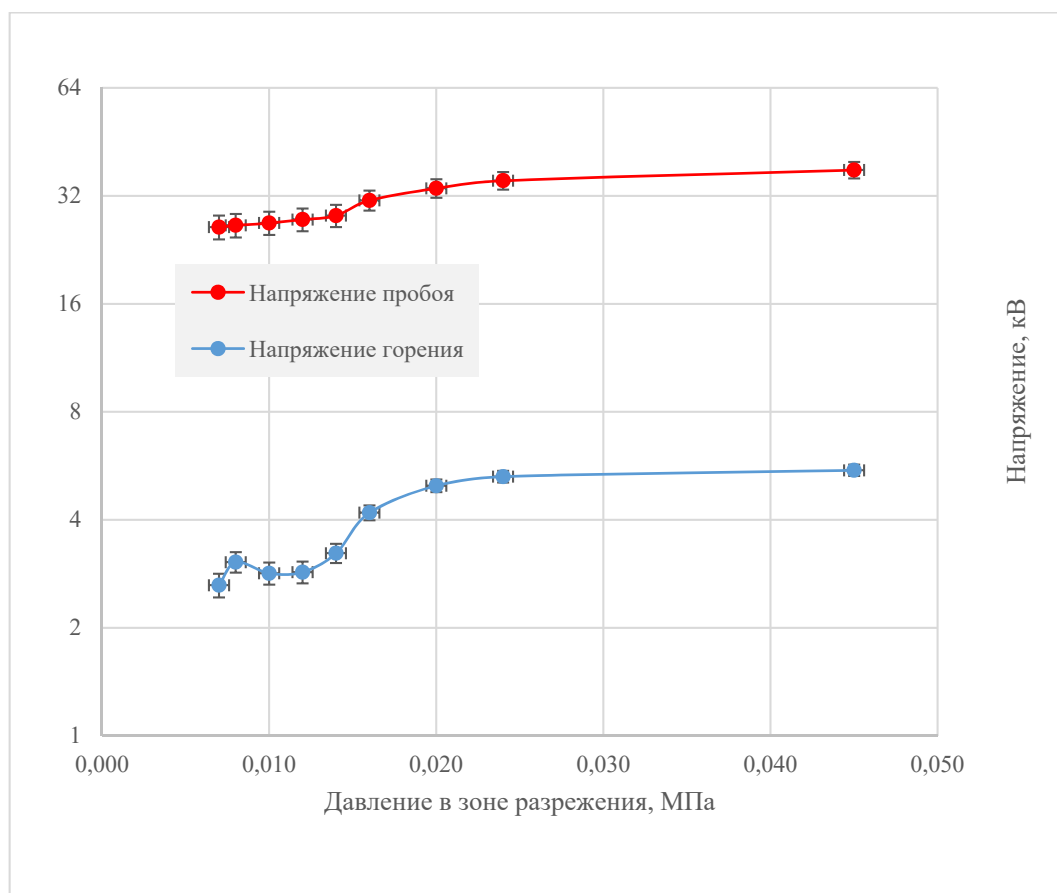


Рисунок 26 – Зависимость напряжений пробоя и стабильного горения плазменного разряда от давления в зоне разрежения

Экспериментально доказано, что увеличение давления подаваемой жидкости на входе в гидродинамический излучатель за счёт резкого увеличения скорости потока жидкости приводит к росту разрежения в реакторе, что в свою очередь улучшает условия пробоя и обеспечивает возможность стабильного горения плазмы при более низких напряжениях. Следует отметить, что образующийся в условиях горения плазмы газ, слабо влияет на конечное значение разрежения в камере. В ходе эксперимента значения разрежения менялись в среднем на  $10^{-4}$  МПа. На рис. 25 можно также заметить локальный максимум вблизи давления 0,010 МПа. Предположительно такое поведение зависимости обусловлено выходом форсунки на новый режим работы и резким увеличением длины факела, в то время как переходный режим нестабилен.

Из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее стабильное горение плазмы в плазменном реакторе данной конфигурации происходит уже при 0.013 МПа. При этом,



повышение давления на входе в гидродинамический излучатель способствует снижению затрачиваемой энергии на поджог плазмы. Такой результат можно объяснить увеличением разряжения и увеличением количества образуемых пузырьков с более плотным и равномерным распределением в системе.

Затем было изучено влияние давления на интенсивность свечения плазмы. Эксперимент проводился при значениях давления в реакторе от 0,015 МПа до 0,045 МПа. Результаты представлены на рисунке 27.

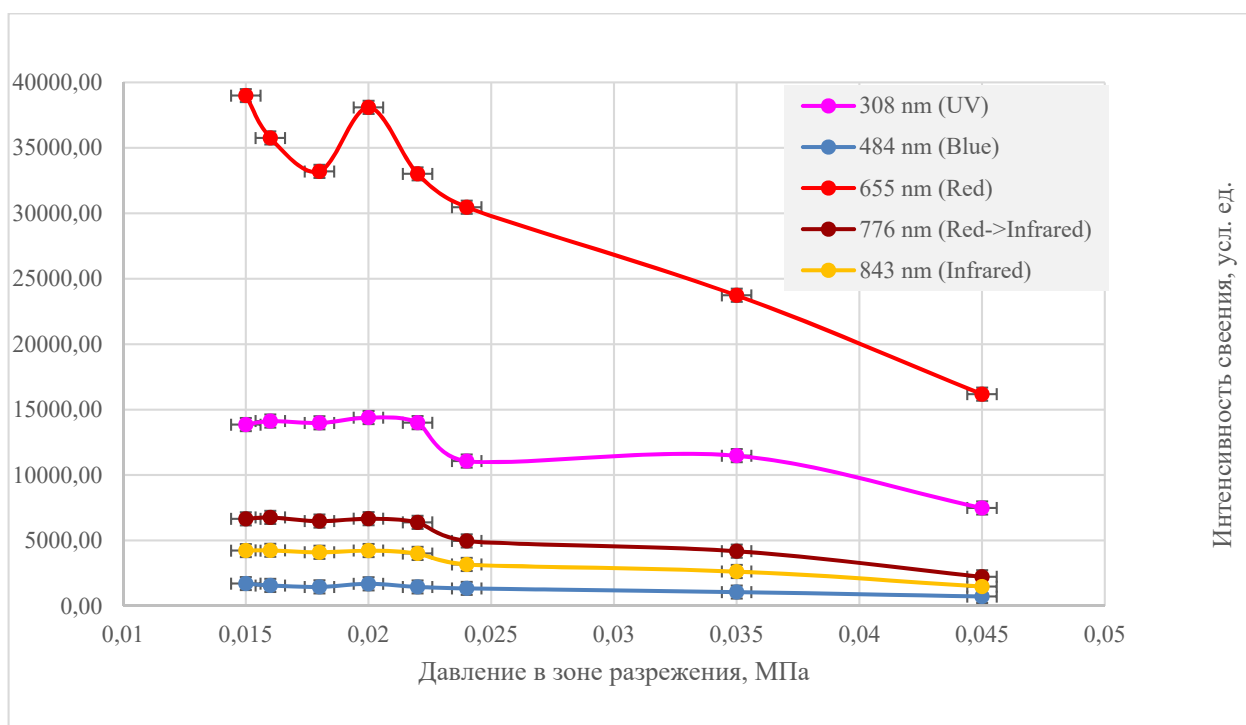


Рисунок 27 – Диаграмма зависимости интенсивности свечения от давления в зоне разрежения

Исходя из полученных данных, можно прийти к выводу, что изменение давления на входе в гидродинамический излучатель заметным образом влияет на интенсивность излучения с длиной волны 655 нм. Наблюдается ее максимум при давлении в зоне разрежения 0,02 МПа. Для излучения с другими длинами волн наблюдается рост интенсивности излучения в диапазоне давлений от 0,024 МПа до 0,015 МПа, и отсутствие ярко выраженных зависимостей при дальнейшем увеличении давления. Полученные зависимости позволили нам выбрать для проведения дальнейших экспериментов давление в зоне разряжения соответствующее 0,02 МПа.

Также исследовалось влияние материалов электродов на процесс горения плазмы. Для экспериментов использовались электроды, изготовленные из цинка (Ц1), латуни, титана (сплав ВТ6), графита, серебра (925 проба). Установлено, что электрофизические характеристики разряда практически не зависят от материала изготовления и разница в энергетических затратах,

необходимых для поддержания устойчивого горения плазмы, незначительна, однако спектры излучения плазменного разряда, зажигаемого в зоне между электродами из различных материалов, отличаются между собой по интенсивности. Спектры излучения в диапазоне длин волн 270 – 350 нм приведены на Рис. 28. Из рисунка видно, что наиболее интенсивное излучение в УФ диапазоне наблюдается при использовании в качестве материала электродов цинка и графита, для этих двух электродов спектры практически совпадают.

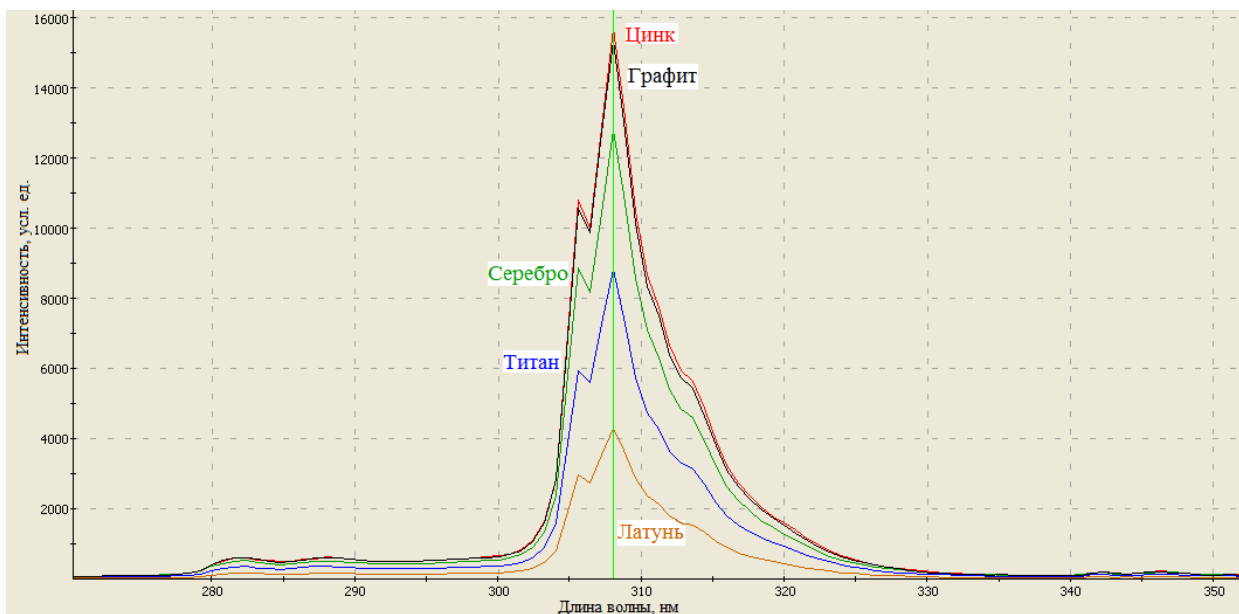


Рисунок 28 – Интенсивность свечения плазмы в характерном пике с длиной волны 310 нм в зависимости от материалов используемых электродов

Наименьшая интенсивность излучения наблюдалась при использовании электродов, изготовленных из латуни и титана. Интенсивность излучения при использовании серебряных электродов имела промежуточное значение.

Таким образом, были подобраны оптимальные характеристики установки, при которых ожидался максимальный эффект от воздействия на жидкость. Последующие эксперименты проводились при давлении на входе в гидродинамический излучатель 7 МПа, что соответствовало разрежению 0,015 МПа. Электроды, используемые при дальнейших экспериментах, были изготовлены из цинка.

#### **Глава 4. Исследование эффективности воздействия плазменного разряда на загрязнители различной природы**

В настоящей главе было рассмотрено влияние конструкций реактора и электрофизических характеристик плазменного разряда на эффективность процесса очистки модельных стоков. Исследование проводилось совместно с Козловым Д.А, Веселовой В.О., Каменевоу С.В., Баранчиковым А.Е. В качестве модельных загрязнителей использовались: метанол, органические красители, а также тетрациклин. В качестве микробиологических загрязнителей использовались культуры *Escherichia Coli* и *Saccharomyces cerevisiae*.

Благодаря молекуле с короткой цепочкой связей, включающей лишь один атом углерода, метанол позволил оценить эффективность деструкции простых загрязнителей с большой точностью. Кроме того, метанол позволил оценить ход разложения загрязняющих веществ под воздействием плазмы и возможные остаточные соединения, требующие дополнительной очистки.

В процессе проведения экспериментов по разложению метанола использовались реакторы различной длины (15 см, 20 см и 25 см) с различными электродами, изготовленными из цинка (Ц1), латуни, титана (сплав ВТ6), графита и серебра (925 проба). Эксперименты проводились при двух различных мощностях разряда: режим 3 кВт соответствующий мощности, при котором обеспечивается стабильное горение, и режим повышенной мощности 6 кВт.

Органические красители использовались как более сложные по структуре вещества, которые за счёт характерного поглощения в определённой длине волны позволили определить эффективность деструкции загрязнителей с достаточной точностью для дальнейшего анализа.

Тетрациклин, как наиболее известный из существующих и применяемых в медицине и бытовом назначении антибиотик, использовался в качестве примера практического применения плазменного реактора. Исследование деструкции тетрациклина носит более прикладной характер, и демонстрирует работу установки в условиях более близких к реальным.

Кроме химических загрязнителей, были проведены эксперименты по влиянию технологических режимов плазменной обработки на возможность подавления жизнедеятельности микробиологических загрязнителей. *E. Coli* – наиболее простая культура и в методике подсчёта, и в процессе выращивания, при этом является наименее опасной для жизнедеятельности человека из изучаемых патогенных микроорганизмов. Эксперименты с данной культурой позволили оценить потенциал микробиологического подавления плазмой и

сделать выводы о влиянии конструкции реактора и применяемых материалов на процесс очистки стоков от микробиологического загрязнения.

*Saccharomyces cerevisiae* – дрожжи, также являются неопасной группой микроорганизмов, однако имеют более прочную структуру оболочки и в разы устойчивее к воздействию внешних факторов. Эксперименты с дрожжами позволили оценить потенциал плазмы в случаях наличия в обрабатываемых стоках сложных микробиологических загрязнителей.

Серия экспериментов по подавлению жизнедеятельности *Escherichia Coli* проводилась с электродами, которые применялись и в экспериментах с метанолом, но только в коротком реакторе (50 мм) и длинном реакторе (200 мм) и при стабильном режиме мощности (3 кВт). Последующие эксперименты уже проводились при оптимальных условиях.. Серия экспериментов по подавлению жизнедеятельности *Saccharomyces cerevisiae*. проводилась на длинном реакторе (200 мм) с цинковыми электродами.

#### **4.1. Исследование процесса очистки модельных стоков, загрязненных органическими соединениями на примере водного раствора метанола**

Целью первой серии экспериментов было определение эффективности деструкции простых загрязнителей и исследование состава побочных продуктов, образующихся в условиях горения плазмы. В качестве модельного раствора использовался 7% раствор метанола в воде.

Результаты однократной плазменной обработки при мощности разряда 3 кВт раствора метанола для всех перечисленных выше электродов приведены в Таблице 1. Эксперименты показали, что наиболее эффективно процесс деструкции метанола происходит при использовании графитовых и цинковых электродов. При этом наименьшая эффективность наблюдалась в том случае, когда применялись электроды из латуни и титана.

**Таблица 1.** Результаты обработки 7% раствора метанола в воде в плазменном реакторе при разных материалах электродов.

Материал электрода	Остаточное содержание метанола в воде (% массы)
Серебро	1,8
Графит	1,5
Латунь	2,0
Цинк	1,6
Титан	1,9

Сопоставление результатов, приведенных в Таблице 1 и полученных ранее данных о свечении плазмы (Рис. 28) показывает, что деструкция метанола была наиболее эффективна при тех материалах электродов, при которых наблюдалось наиболее интенсивное излучение в УФ диапазоне. При этом наименьшая эффективность наблюдалась в том случае, когда интенсивность излучения была минимальной. Таким образом, наблюдалась однозначная корреляция между интенсивностью излучения и эффективностью процесса деструкции органических загрязнений.

Кроме остаточного содержания метанола, с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000 были получены данные о качественном составе газов, выделяющихся в процессе плазменной обработки модельного раствора и чистой воды. Полученные результаты, представлены на рисунке 29 и в Таблице 2.

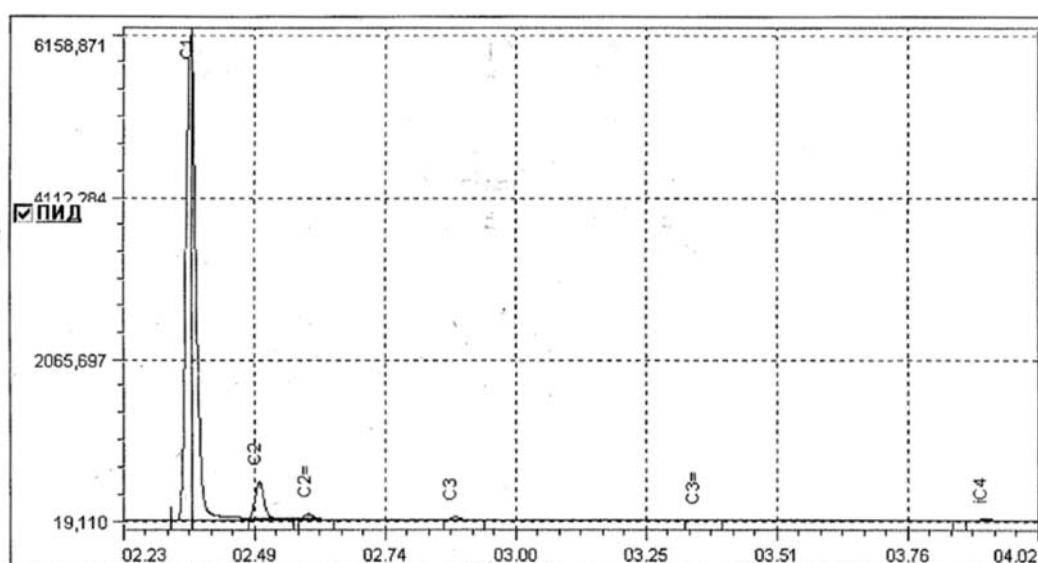


Рисунок 29 - Состав отходящих газов из плазменной установки, где C1-C5 гомологический ряд углеводородных газов начиная с метана

**Таблица 2.** Результаты анализа газов, выделяющихся при плазменной обработке 7% раствора метанола и водопроводной водой

Эксперимент	Содержание (массовое) после обработки в плазме, %		
	Водород	Диоксид углерода	Метан
Чистая вода	55,5	<1	-
7% р-р метанола в воде	38,8	9,5	8,4

Отдельное внимание стоит уделить метану, как продукту распада молекулы метанола. Наличие в отходящих газах метана, получаемого в процессе обработки раствора метанола, говорит о протекании не одной реакции, а нескольких параллельных цепочек. Из анализа литературных источников можно предположить следующую цепочку химических преобразований молекулы метанола (Рис. 30):

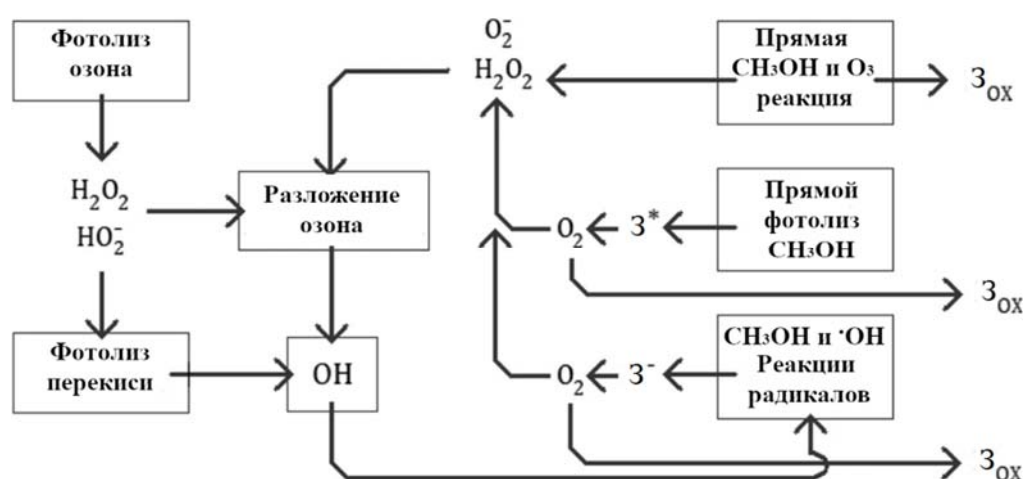
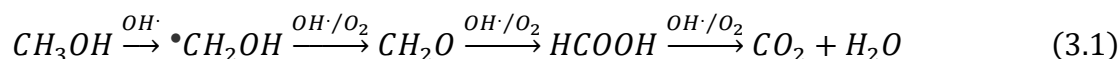
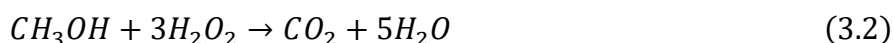


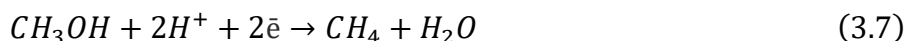
Рисунок 30 - Схематическое изображение процесса воздействия на метанол (3)

При этом окислительный путь деградации метанола предположительно имеет следующий вид:



Такой эффект возможен благодаря одновременному воздействию нескольких механизмов деструкции, поскольку в процессе горения плазмы могут образовываться такие реагенты, как озон, пероксид водорода, а локальные температура и давление могут способствовать параллельному течению как окислительных, так и восстановительных реакций:





Эксперименты по влиянию мощности на процесс деструкции раствора метанола, проведенные на реакторах разного размера с цинковыми электродами, показали, что вне зависимости от режима (3 кВт или 6 кВт), лучшие результаты были получены в том случае, когда длина трубки составляла 20 см. Анализ полученных результатов показывает, что при одинаковых энергетических затратах уменьшение длины реактора, приводящее к сокращению времени обработки, заметным образом снижает эффективность процесса. В то же время, увеличение длины реактора за пределы распространения облака кавитационных пузырьков не приводит росту степени очистки. Следует отметить, что увеличение мощности разряда также незначительно влияет на эффективность процесса.

**Таблица 3.** Остаточное содержание 7% раствора метанола после обработки в плазме с цинковыми электродами в зависимости от длины рабочей зоны и мощности разряда

Длина реактора	Подаваемая мощность	Остаточное содержание метанола
15 см	3 кВт	2.1
15 см	6 кВт	1.9
20 см	3 кВт	1.6
20 см	6 кВт	1.4
25 см	3 кВт	1.8
25 см	6 кВт	1.7

Было выявлено, что оптимальным режимом работы для деструкции загрязнителей является реактор с длиной 20 см и с мощностью разрядов 3 кВт. Двойное увеличение подаваемой мощности до 6 кВт обеспечивает незначительный прирост эффективности, что можно использовать при необходимости, однако в качестве постоянного режима работы такая мощность экономически нецелесообразна.

Таким образом показано, что разложение органических соединений возможно не только за счёт основной реакции окисления, но и за счёт параллельных реакций, что позволяет более широко применять разрабатываемый метод для очистки сточных вод от загрязнений. Для более подробного описания воздействия плазмы на молекулу метанола требуется отдельное исследование цепочек реакций, что не является первоначальной целью данной работы.

## 4.2. Исследование процесса очистки модельных растворов, содержащих органические красители

В качестве примера очистки стоков от более сложных загрязнений, были выбраны растворы индикаторов (пищевые красители) E132 (индигокармин, синий), E124 (Понсо 4R, розовый), E151 (тетранатрий-4-ацетиамидо-5-гидрокси-6-[7-сульфонато-4-(4-сульфонатофенилазо)-1-нафтилазо]-1,7-нафталиндисульфонат, бриллиантовый чёрный BN) в воде с концентрацией 1 г/л (Рис. 31). Данные растворы были обработаны в плазме при одинаковых условиях горения (давление 6 МПа, мощность 3 кВт). Результаты экспериментов представлены в таблице №4, на рис. 32 и рис. 33. Оценка результатов проводилась при помощи спектрометрии в длинах волн, характерных для цвета каждого из индикаторов.

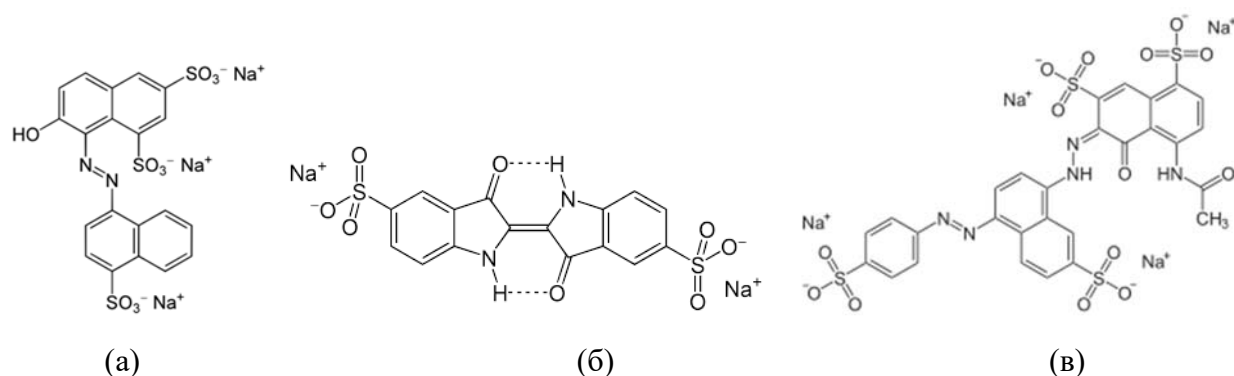


Рисунок 31 - Химическая структура органических красителей: а – Понсо 4R (E124); б – индигокармин (E132), в - Бриллиантовый чёрный BN (E151).

**Таблица 4.** Экспериментальные данные по обесцвечиванию красителей в плазме

Время после обработки	Оптическая плотность красителя, усл. ед.					
	Чёрный бриллиант		Синий		Розовый	
	Исходный	После	Исходный	После	Исходный	После
0	1,055	0,676	0,430	0,229	1,172	0,583
1	1,056	0,661	0,427	0,210	1,187	0,577
2	1,056	0,650	0,421	0,200	1,172	0,562
24	1,059	0,608	0,411	0,132	1,182	0,538
25	1,061	0,601	0,417	0,123	1,187	0,535
26	1,051	0,591	0,403	0,101	1,179	0,596
58	1,063	0,570	0,396	0,067	1,192	0,513
59	1,073	0,573	0,395	0,060	1,197	0,514





a)

b)

Рисунок 32 – а) Сравнение исходного раствора (слева) с обработанным в плазменном реакторе (справа); б) сравнение исходного раствора (слева) с обработанным в плазменном реакторе после выдержки в течении суток (справа)

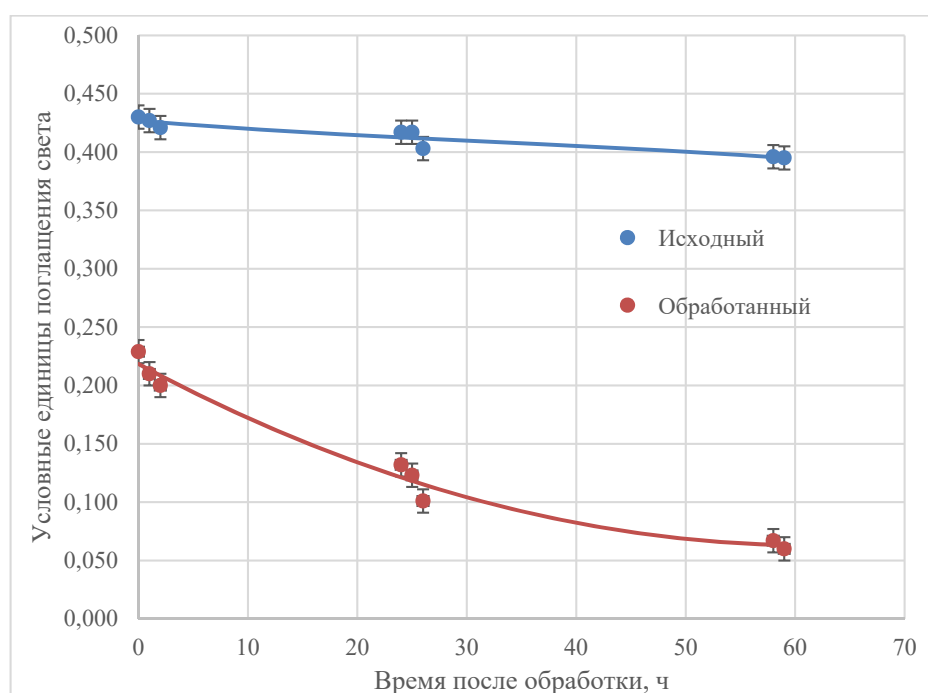


Рисунок 33 – Кривые зависимости оптической плотности от времени выдержки для синего красителя

Из полученных данных следует, что после обработки в плазме происходит мгновенное значительное падение концентрации загрязнителя с последующим продолжающимся плавным падением значения светопоглощения. Таким образом, доказано, что обработка плазмой оказывает физико-химическое воздействие не только в процессе горения, но и обладает эффектом пролонгированного действия (Рис.32, Рис.33). Наличие в обрабатываемой воде солей

металлов и последующее продолжительное действие образуемых ионов металлов, содержащихся в воде или образующихся за счёт разрушения электрода, может быть причиной воздействия после завершения процесса горения разряда. Однако, с большей вероятностью, причиной длительного воздействия на загрязнители являются стабильные активные формы кислорода, генерирующиеся в процессе образования плазмы, которые способны вступать в реакцию как с самим загрязнителем, так и с продуктами его разложения (Рис. 34).

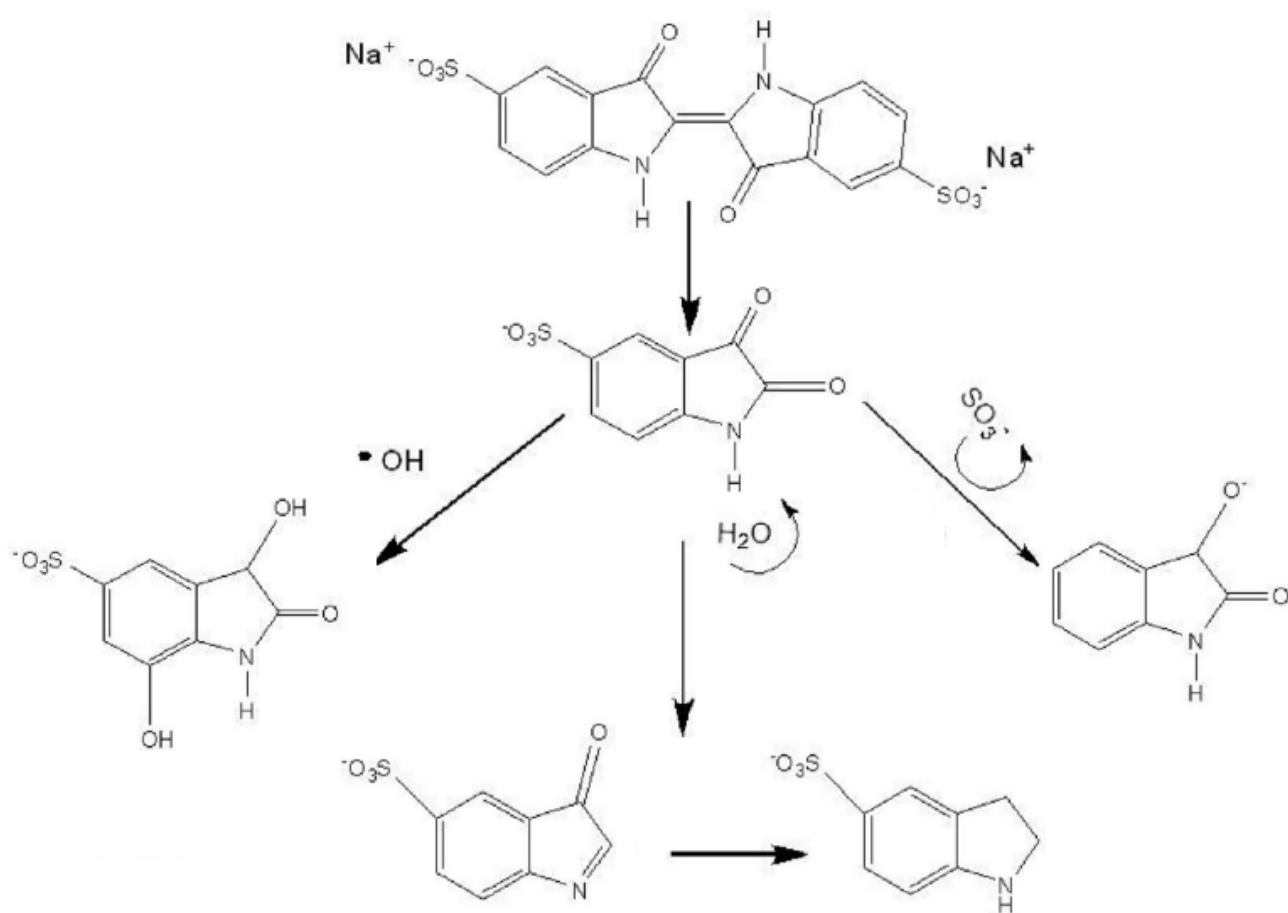


Рисунок 34 - Разложение красителей на примере индигокармина в плазме (Crema APS, Piazza Borges LD, Micke GA, Debacher NA. Degradation of indigo carmine in water induced by non-thermal plasma, ozone and hydrogen peroxide: A comparative study and by-product identification. Chemosphere. 2020)

Разница между эффективностью очистки воды от различных красителей при условии одинаковой концентрации может быть объяснена сложностью структуры молекулы (Рис. 15) и наличием побочных продуктов деструкции, которые продолжают участвовать в химических реакциях с другими молекулами. Например, при обработке раствора красителя E124 (Понсо 4R) была достигнута эффективность более 50%, но в последующие 24 часа скорость разложения оказалась ниже, чем у красителя E132 (индигокармин) более чем в 3 раза. Полученный результат

объясняется тем, что E124 обладает самой простой из перечисленных красителей структурой. С другой стороны, эффективность деструкции молекулы красителя E151 (Бриллиантовый чёрный BN) оказалась на 25% ниже, чем эффективность деструкции красителя E124, при этом скорость последующего разложения на 10% выше. Значение эффективности деструкции красителя E132 ожидаемо находится между двумя другими образцами, однако скорость разложения после процесса обработки значительно выше чем у других красителей. Такой эффект возможен за счёт баланса между сложностью структуры молекулы красителя и количеством получаемых из неё активных веществ.

Для подтверждения теории об пролонгированном воздействии так же был проведён дополнительный эксперимент, в котором раствор красителя «чёрный бриллиант» с концентрацией 1 г/л был разведен в соотношении 1:1 по объёму с обычной водопроводной водой и водой, обработанной в плазме. Результаты представлены в таблице 5. Падение оптической плотности оказались не столь значительными, как при обработке непосредственно в плазме, однако обнаруженный эффект воздействия сохранялся на протяжении нескольких суток.

**Таблица 5.** Экспериментальные данные по обесцвечиванию красителей разведением

Время, ч	Оптическая плотность, усл. ед.	
	Чистый	Плазма
1	0,615	0,615
2	0,617	0,611
3	0,610	0,598
24	0,613	0,589
25	0,620	0,577
26	0,609	0,576
58	0,617	0,579
59	0,629	0,585

Для интенсификации процессов так же были предприняты попытки использовать СВЧ излучение, как источник дополнительной энергии для образования разряда. Однако, при использовании СВЧ, как в случае с разведением, так и при прямом воздействии, усиление эффекта не наблюдалось. Вполне возможно, что при работе плазмы достигается максимально возможные значения выработанной полезной энергии, необходимой для протекания процессов химического превращения и других деструктивных процессов, а дополнительная энергия лишь преобразуется в тепло.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что обработка в плазме нарушает устойчивость сложных органических соединений, заставляя их разрушаться со временем. Примерно за 48 часов синий краситель почти полностью разложился, в то время как розовый и

«чёрный бриллиант» потеряли половину цветности. При этом воздействие на загрязнители не прекращается даже после обработки, что подтверждает гипотезу о наличии активных форм кислорода, продолжающих своё действие в течении нескольких суток.

#### **4.3. Исследование процесса очистки модельных растворов, содержащих антибиотики**

Важной проблемой на сегодняшний день является загрязнение грунтовых и поверхностных вод лекарственными средствами, в частности антибиотиками. Особенно остро проблема подобного загрязнения наблюдается в лечебных учреждениях и птицефермах, где антибиотики применяются для предотвращения вспышек инфекционных заболеваний. Для исследования возможности использования плазмы в качестве метода деструкции антибиотиков был выбран модельный раствор тетрациклина в водопроводной воде с концентрацией 40 мг/л (концентрация была выбрана для удобства измерения). В этом же цикле экспериментов исследовались возможности ускорения процесса деструкции за счет применения катализаторов. В качестве модельного катализатора был выбран ранее исследованный наноразмерный оксид церия ( $\text{CeO}_2$ ). Была выбрана следующая методика проведения эксперимента:

- Подготавливался модельный раствор тетрациклина с концентрацией 40 мг/л в водопроводной воде. Полученный раствор заливался в питающий бак установки из которого отбиралось 5 мл контрольной пробы.
- Включался насос подающий жидкость на гидродинамический излучатель, а затем подавалось питающее напряжение и визуально контролировалось возникновение плазменного разряда.
- В течение первых 20-30 секунд работы установки вода сливалась в канализацию.
- Пробы обработанной воды объёмом 5 мл отбирались через 20-30 секунд после начала процесса обработки.
- В конце обработки воды, плазма отключалась вместе с насосом одновременно
- После окончания очередного цикла обработки остатки воды из питающего бака сливались в канализацию, после чего обработанная плазмой вода переливалась в питающий бак.
- Цикл обработки повторялся трижды.

Далее, проводился эксперимент по той же методике, но с добавлением золя на основе оксида церия, концентрация которого в обрабатываемом растворе составляла 5 мг/л.

Анализ полученных образцов проводился методом спектрофотометрии в диапазоне длин волн от 200 нм до 500 нм (ультрафиолетовый спектр и частично видимый диапазон) с точностью до 0,1 нм (Спектрометр СФ-2000, ОКБ Спектр, Россия). Для тетрациклина характерный пик поглощения света наблюдается на длине волны равной 372 нм.

Анализ результатов по обесцвечиванию органических красителей позволяет предположить, что в результате воздействия плазменного разряда образуются активные радикалы, которые могут оказывать пролонгированное действие на загрязнители различной природы. В связи с этим спектроскопические исследования растворов тетрациклина обработанных в плазменном разряде выполнялось два раза непосредственно после воздействия и через 24 часа после обработки. Результаты эксперимента представлены на рисунке 35.

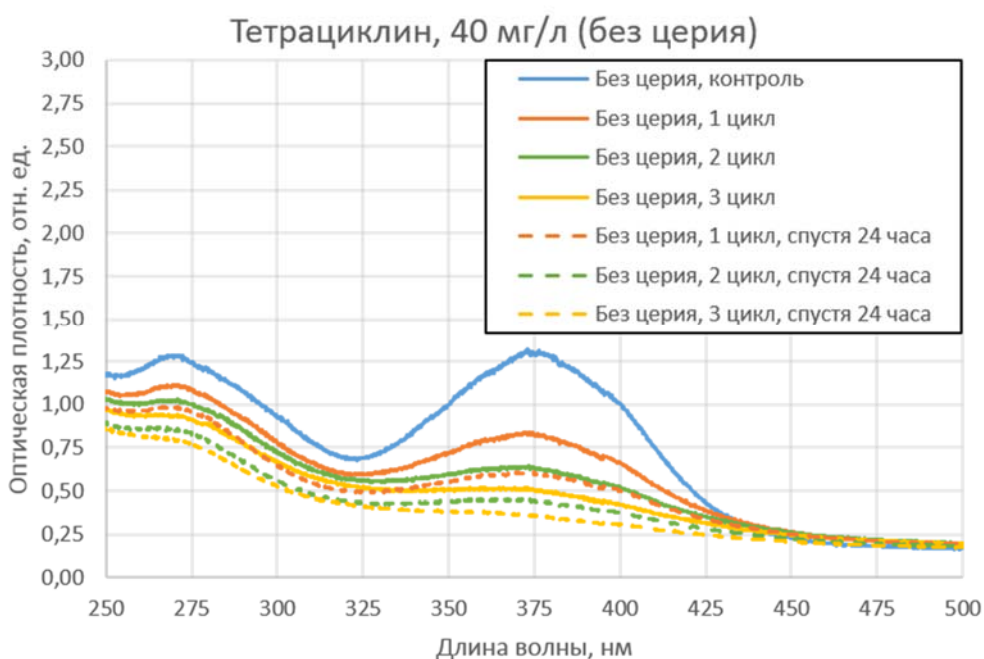


Рисунок 35 - Зависимость светопоглощения от количества обработок

Из полученных данных следует: плазма в потоке разлагает тетрациклин, даже при довольно высоких концентрациях. Например, за первый цикл обработки концентрацию тетрациклина удалось снизить с 40 мг/л до 23,7 мг/л. При этом, анализ результатов экспериментов показывает, что каждая следующая обработка имеет меньшую эффективность. Такой эффект может быть объяснен тем, что свойства жидкости после обработки меняются – общая температура увеличивается на 2-4 С° с каждым циклом, а в обработанной воде образуются продукты распада и минерализации, которые влияют на ее электрическую проводимость. В рамках исследования пролонгированного воздействия, обработанные в плазме образцы выдерживались в течении суток при температуре 25 С°± 1 в тёмном помещении. В результате во всех обработанных образцах было зафиксировано падение оптической плотности в длинах волн, соответствующих тетрациклину. Так, конечная концентрация тетрациклина спустя сутки после однократной обработки в плазме уменьшилась до 16,1 мг/л. Заметное уменьшение концентрации тетрациклина через 24 часа после окончания плазменного воздействия наблюдалось также для образцов после двух и трёх циклов обработки (Рис. 36).

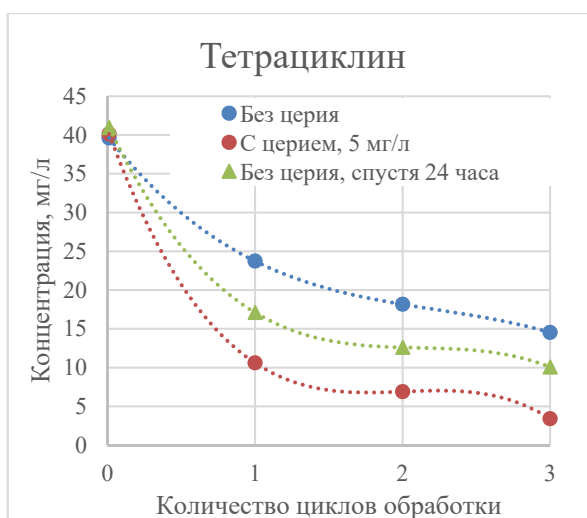


Рисунок 36 – Зависимость отношения исходного и измеренного светопоглощения от количества обработок в характерных пиках для тетрациклина

В опытах с применением золя на основе церия в качестве катализатора, было обнаружено значительное повышение эффективности процесса деструкции тетрациклина во время первого цикла обработки. Зафиксировано падение концентрации тетрациклина с 40 мг/л до 10,2 мг/л (Рис. 37). Однако, во втором и третьем цикле обработки эффективность резко упала, при этом конечное значение концентрации тетрациклина снизилось до 3 мг/л (на 11 мг/л меньше, чем без  $\text{CeO}_2$ ). Такая динамика позволяет предположить, что хоть присутствие золя на основе церия и приводит к значительному повышению эффективности очистки, данный процесс наблюдается лишь в первом цикле обработки, после чего церий теряет свою способность к реагированию, а значение эффективности выравнивается с значениями в экспериментах без его участия (таким образом объясняется падение эффективности в последующих циклах с большим значением, чем при обычной обработке).

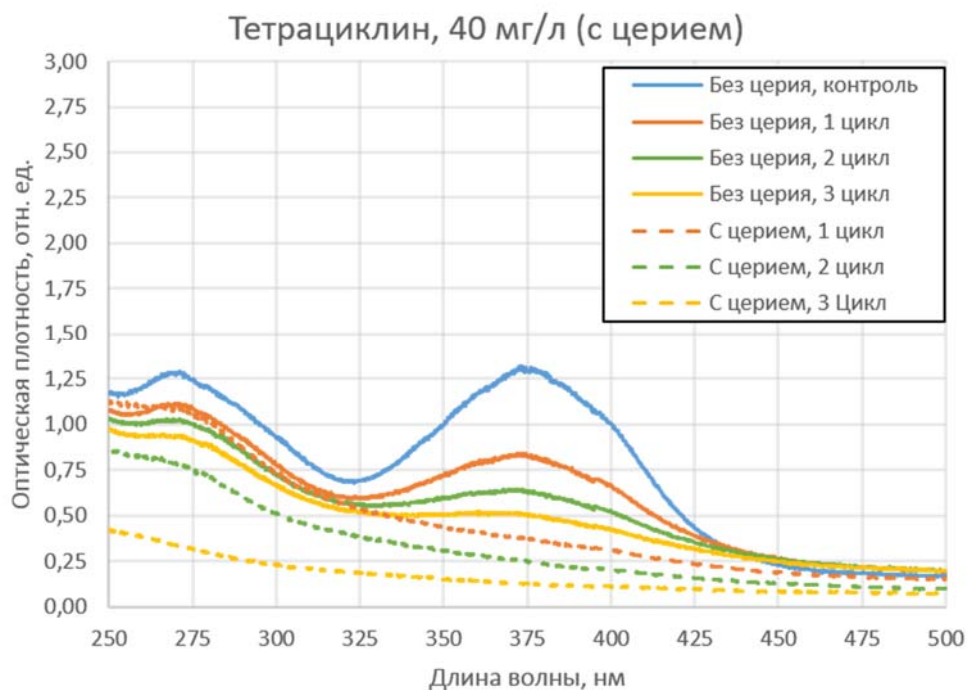


Рисунок 37 – Зависимость отношения исходного и измеренного светопоглощения от количества обработок в характерных пиках для тетрациклина

Учитывая, что концентрации антибиотиков в сточных водах могут не превышать 0,1 мг/л (или  $10^{-4}$  мг/л), уже одного цикла обработки вполне достаточно для полной дезактивации. Тем не менее, данные о последующих циклах говорят о возможности многократного повторения технологического процесса, что может быть применено в условиях искусственного повышения концентрации загрязнителя. Такой подход может значительно уменьшить объём пропускаемой воды через реактор.

Таким образом, на примере тетрациклина было доказано, что добавление оксида церия в процессе образования плазмы в поле кавитации позволяет усиливать химическое взаимодействие плазмы в поле кавитации на загрязнители за счёт образования более активной формы кислорода - гидропероксильного радикала, а сам метод может быть использован для очистки воды от содержания сложных загрязнений включающих как микробиологические загрязнения, так и химические загрязнения, включая антибиотики. При этом, на примере оксида церия было подтверждено возможность интенсификации процесса с помощью веществ, способных к реагированию с активными формами кислорода не только в момент обработки, но и в течение 24 и более часов.

#### **4.4 Методика подготовки проведения микробиологических экспериментов и анализа результатов**

В качестве культуры для проведения микробиологического анализа использовался предварительно выращенный в плотной среде МПА (мясопептонный агар) штамм бактерий *Escherichia coli* (далее *E.coli*), предоставленные Биологическим факультетом МГУ им. М.В. Ломоносова. Данный вид бактерий является наиболее удобным за счёт простых условий выращивания, а также достаточно безопасным для проведения экспериментов. Для получения образцов также была приготовлена питательная среда путём смешивания сухого порошка декстрозо-триптозного бульона (производитель Oxoid) с дистиллированной водой в нескольких ёмкостях объёмом 150 мл и с концентрацией 15 г/л. Полученная среда в герметично закрытой ёмкости прошла процесс автоклавирования, что позволило избежать попадания других микроорганизмов и сделало её полностью стерильной и готовой для выращивания только необходимой культуры. После получения стерильной среды, был произведён посев *E.coli*. В течении 2-3 трёх суток в аэробных условиях с использованием встряхивателя (для гомогенизации) образовывалась высококонцентрированная суспензия бактерий для разбавления с исследуемой водой в экспериментальной установке. Готовность суспензии была определена с помощью присутствующего в питательной среде индикатора, срабатывающего на образующиеся в результате жизнедеятельности *E.coli* кислоты.

Анализ летальности микроорганизмов в плазменном реакторе проводился в микробиологической лаборатории путём сравнения концентраций бактерий в контрольном образце (суспензии бактерий до обработки) и в обработанной варианте. Подсчёт концентрации производился чашечным методом Коха, заключающимся в выращивании и определении количества колоний бактерий в смеси питательной среды и исследуемых образцах в соотношениях кратным 10 (1 к 10, 1 к 100, 1 к 1000 и.т.д.).

Для проведения анализа с помощью сэмплера (производитель Eppendorf.) из контрольного и обработанного образцов забиралось 0.1 мл жидкости, которое смешивалось в чистых пробирках Эппендорфа (производитель Eppendorf.) с 0.9 мл ранее подготовленной питательной средой. После активного перемешивания, 0.1 мл от полученного раствора снова забирался чистым наконечником сэмплера и снова смешивался с 0,9 мл среды. Таким образом производилось разведение концентрации в следующем порядке. Действия повторялись до 5 разведений. Для получения более точных данных проводилось повторимость не менее 3 раз (по три пробы из одного образца на каждое разведение).



После перемешивания, полученные растворы помещались на чашки Петри (ГОСТ 25336-82) и заливались тёплой декстрозо-триптозной агаровой средой (температура среды приблизительно 44 С°), после чего образцы, застывшие при комнатной температуре, оставались в термостате при температуре 37 С° в течении 2 суток.

Образующиеся на чашках колонии подсчитывались без применения дополнительных приборов путём обычного пересчёта. Каждая колония подразумевает колониеобразующую клетку, которая находилась в образце, таким образом получилась изначальная концентрация бактерий. При подсчёте следует учитывать, что количество бактерий умножается на порядок разведения. Таким образом, концентрация приводится к единицам измерения бак./мл. В случае если количество колоний меньше 10 или более 300, то результат принимается недостоверным и рассматривается следующее или предыдущее разведение.

Для определения потенциальных возможностей использования плазменного в качестве фунгицидного метода, были проведены эксперименты по обработке модельных растворов пекарных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Этот вид микроорганизмов относится к сахаромицетам и имеет низкую потребность в питательных веществах, имеют широкий спектр субстратов для культивирования, и в это же время являются в значительной степени устойчивыми как к физическим, так и к химическим воздействиям, например, к органическим кислотам и спиртам. [7]. Таким образом, пекарные дрожжи являются весьма распространённым модельным организмом в различных фундаментальных исследованиях, включая изучение вопросов подавления деятельности и стерилизации предельно стойких к воздействию загрязнителей.

Методика получения образцов аналогична методике, использованной при исследованиях на кишечной палочке в качестве модельного организма. Для посева на поверхность питательной среды капали 100 мкл образца с помощью шпателя Дригальского и равномерно распределяли жидкость по поверхности в течение примерно полминуты. Затем планшеты с посеянной культурой хранили в инкубаторе при температуре ~ 29°С в течение 3 дней. Через два дня определяли количество колоний и, таким образом, количество колониеобразующих единиц.

#### **4.5. Исследование влияния технологических режимов плазменной обработки на возможность подавление жизнедеятельности микробиологических загрязнителей**

Начальными условиями работы оборудования были взяты оптимальные точки работы оборудования (давление 6 МПа, мощность 3 кВт) при короткой трубке (50 мм) и длинной трубке (200 мм). Таким образом, предполагалось получить ответ на вопрос о целесообразности

увеличения факела с точки зрения микробиологической очистки. Эксперимент проводился следующим образом:

### Получение обработанных образцов

1. *Этап подготовки и предварительных экспериментов:*
  - a. Подготовка заселённой микроорганизмами воды (концентрированный раствор для разведения) с расчётом на приготовление 25 литров образца.
  - b. Приготовление 25 литров водопроводной воды, смешанных с подготовленным ранее раствором.
  - c. Промывка питающего бака чистой водопроводной водой (ополаскивание), промывка насоса и соединяющих элементов (проток чистой воды через реактор без плазмы).
  - d. Слив промывочной жидкости в сливной бак через вентиль в насосе.
  - e. Загрузка 25 литров исследуемой жидкости в питающий бак.
  - f. Отбор проб исходной воды из питающего бака.
  - g. Включение подачи жидкости из питающего бака в сливной бак. Вытеснение промывочной воды.
  - h. Отбор 3-ёх проб текущего потока жидкости на выходе из плазменного реактора в стерильную тару с периодичностью 5-10 секунд.
  - i. Кратковременное включение подачи электропитания на плазменном реакторе для заполнения реактора и соединительных шлангов исследуемой жидкостью (вытеснение необработанной воды).
  - j. Выключение подачи электропитания и жидкости.
2. *Этап проведения эксперимента (с короткой трубкой).*
  - a. Включение подачи жидкости из питающего бака в бак приёмник и одновременное включение подачи электропитания на плазменном реакторе.
  - b. Отбор 3-ёх проб текущего потока жидкости на выходе из плазменного реактора в стерильную тару с периодичностью 20 секунд.
  - c. Ожидание максимально возможного опустошения питающего бака, при котором возможен стабильный процесс горения плазмы.
  - d. Выключение электропитания плазменного реактора и подачи жидкости в бак приёмник.
3. *Этап профилактики и подготовка к следующему эксперименту*
  - a. Слив остатков жидкости в питающем баке через вентиль в насосе. Промывка питающего бака чистой водой (ополаскивание).

- b. Повторная загрузка чистой промывочной воды в питающий бак
- c. Включение электропитания плазменного реактора и подачи жидкости в сливной бак для промывки реактора и соединительных шлангов чистой водой.
- d. Слив остаточной промывочной жидкости в баке через вентиль в насосе.
- e. Возвращение воды из бака приёмника в питающий бак.
- f. Кратковременное включение подачи жидкости из питающего бака в сливной бак и одновременное включение подачи электропитания на плазменном реакторе для заполнения реактора, насоса и соединительных шлангов исследуемой жидкостью (вытеснение промывочной воды)
- g. Промывка бака приёмника.

4. Замена трубки и регулировка оборудования под новые условия

5. Повтор пунктов 1-3.

Результаты эксперимента представлены в сводной таблице 6.

**Таблица 6.** Результаты микробиологического эксперимента на разных трубках

Наименование пробы	Концентрация микроорганизмов после обработки $\times 10^7$ , бакт./мл	Среднее значение концентрации $\times 10^7$ , бакт./мл	Процент летальности микроорганизмов, %
Исходный 1	62	65,7	-
Исходный 2	69		
Исходный 3	66		
Короткая трубка 1	49	48,5	26,18
Короткая трубка 2	54		
Короткая трубка 3	42		
Длинная трубка 1	30	33,7	48,73
Длинная трубка 2	36		
Длинная трубка 3	35		

Из полученных данных следует, что при увеличении длины реактора в 4 раза и увеличении давления в 2 раза, летальность микроорганизмов повышается примерно в 1,9 – 2 раза. Такой эффект можно объяснить увеличением мощности импульсов и одновременным уменьшением времени обработки из-за увеличенной скорости движения жидкости. Так же можно наблюдать, что использование гидроакустики в отдельности от плазмы практически не приносит результата. Данное явление объясняется недостаточной эффективностью процессов кавитации и пульсации в движущемся потоке жидкости.

С целью изучения возможности оптимизации процесса микробиологической очистки, так же был проведён эксперимент по определению лучшего материала для изготовления электродов. В качестве экспериментальных образцов вновь использовались электроды, изготовленные из латуни (Л63), цинка (Ц1), титана (Т6), графита и серебра (925 проба). Сам эксперимент проводился аналогично эксперименту со сравнением длинного и короткого реактора, а в качестве испытуемых микроорганизмов снова использовалась культура *Escherichia Coli* (кишечная палочка). Отличие экспериментов заключалось лишь в замене электродов и повторном пропуске через реактор раствора для каждого из опытных образцов. Результаты эксперимента представлены в таблице 7.

**Таблица 7. Результаты** эксперимента по определению зависимости летальности микроорганизмов в плазменном реакторе от материала электрода.

Тип электрода	Количество циклов обработки воды	Концентрация микроорганизмов $\times 10^7$ , бакт./мл	Процент летальности микроорганизмов, %
Исходный	-	25,0	-
Серебро	1	0,5	98,0
	2	<0,001	>99,99
Графит	1	11,0	56,0
	2	<0,001	>99,99
Титан	1	14,0	44,0
	2	2,4	90,4
Латунь	1	9,0	44,0
	2	1,0	96,0
Цинк	1	9,4	62,4
	2	<0,001	>99,99

Из полученных данных можно сделать вывод, что серебряный электрод показал наибольшую эффективность. С точки зрения влияния активных веществ на жизнедеятельность микроорганизмов, такой эффект объясняется характерным мощным бактерицидным воздействием ионов серебра, благодаря которому достаточно 1 цикла обработки для достижения результата 98% при исходной концентрации бактерий  $25 \times 10^7$  бак./мл. В остальных же случаях, для получения летальности более 99% требовался дополнительный цикл обработки, а в случае с титаном и латунью, такая летальность достигалась лишь спустя 3 цикла обработки. При этом стоит учесть, что изначальная концентрация является слишком высокой (примерно соответствует жидким стокам мед. учреждений). В реальных условиях при концентрации на

порядок ниже начальной, летальность >99,9% может быть достигнута и в первом цикле при всех испытываемых электродах (табл. 9).

На первом этапе экспериментов с дрожжами *Saccharomyces cerevisiae*. исследовалась возможность подавления жизнедеятельности культуры только за счет воздействия ультразвуковых колебаний в зоне кавитации при прокачке раствора через гидродинамический излучатель при входном давлении 7 МПа и 14 МПа. При этом процесс обработки повторялся 2 раза. Пробы отбирались и анализировались после каждого цикла обработки. При выбранных технологических режимах ультразвуковое воздействие не оказывало заметного влияния на жизнедеятельность дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* (Рис.38).

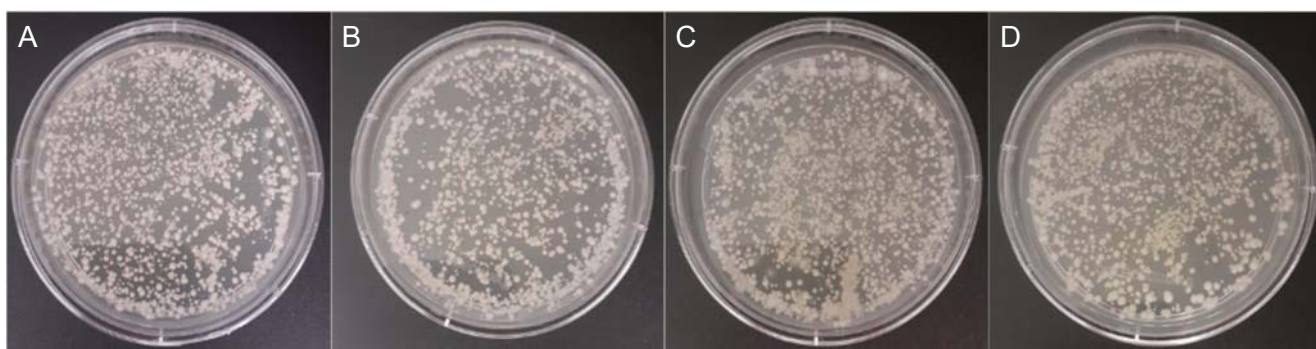
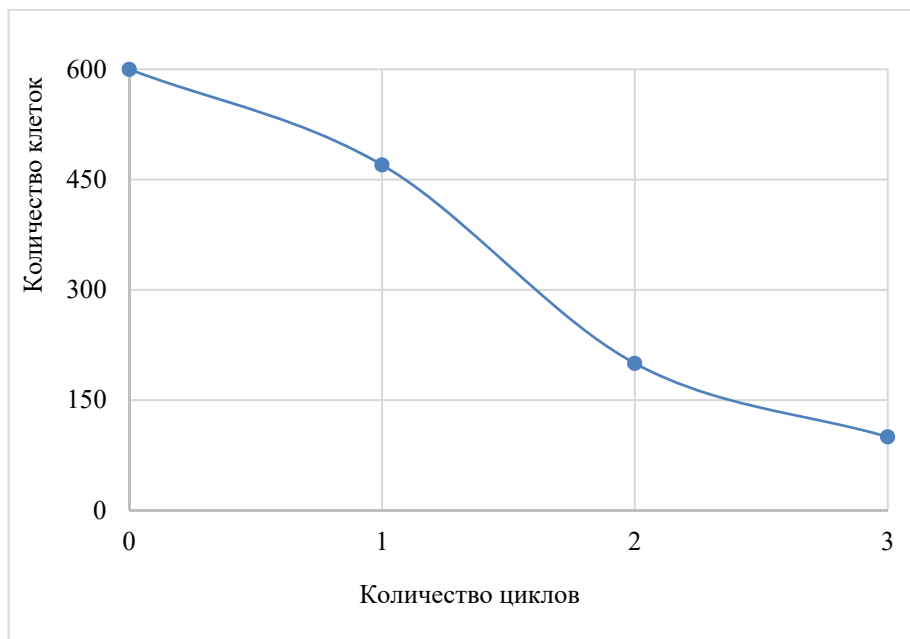


Рисунок 38 – Культивированные дрожжевые клетки на полной культуральной среде: А – после 1 прохода через гидродинамический излучатель при давлении 7 МПа; В - после 1 прохода через гидродинамический излучатель при давлении 14 МПа; С – после 2 проходов через гидродинамический излучатель при давлении 7 МПа; D – после 2 проходов через гидродинамический излучатель при давлении 14 МПа

На следующем этапе проведения экспериментов обработка проводилась в плазменном разряде при следующих технологических режимах: давление на входе в гидродинамический излучатель 6 МПа, мощность плазменного разряда 3 кВт. В этом случае также осуществлялось три цикла обработки с отбором проб после каждого цикла. Результаты воздействия плазменной обработки на жизнедеятельность представлены в таблице 8 и на рисунке 39.

**Таблица 8.** Летальность микроорганизмов в зависимости от количества циклов обработки.

Циклы	Процентное уменьшение количества клеток, %
0	0
1	21,7
2	66,7
3	83,3



**Рисунок 39 –** Изменения количества жизнеспособных клеток дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* в зависимости от количества циклов плазменной обработки

Эксперименты показали, что за 3 цикла обработки количество жизнеспособных клеток *Saccharomyces cerevisiae* уменьшается на 83 %. Таким образом, даже стойкие к внешним воздействиям организмы погибают в жёстких условиях горения плазмы. Значения ожидаемо ниже, чем в экспериментах с кишечной палочкой, однако общая тенденция и принципиальная возможность проведения процесса говорит о потенциале применения данного метода для обработки жидкости с более сложными загрязнителями. На рисунке 40 представлен визуальный результат.

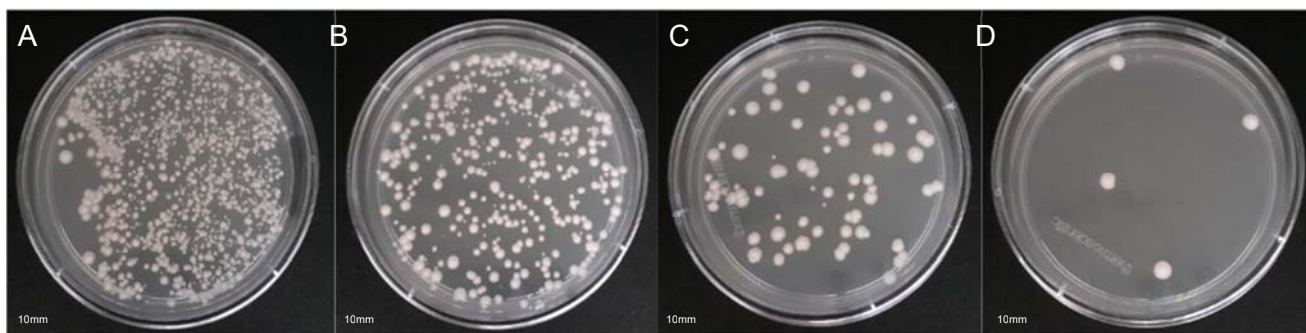


Рисунок 40 – Культивированные дрожжевые клетки на полной питательной среде на основе исходного образца (А) и образцов, очищенных с помощью системы плазмы после запуска 1 (В), запуска 2 (С) и запуска 3 (D)

Таким образом, можно сделать вывод, что электрический разряд в потоке кавитирующей жидкости позволяет с высокой эффективностью подавлять жизнедеятельность микроорганизмов, что делает данный метод пригодным для микробиологической очистки стоков. Использование различных материалов и режимов работы в зависимости от назначения позволяют добиться необходимой эффективности при оптимальных энергетических и материальных затратах.

## Глава 5. Масштабный переход

### 5.1. Модернизации электрической схемы

С целью повышения энергетической эффективности процесса и обеспечения более высокого уровня безопасности, была проведена модернизация системы подачи питания. Исследование проводилось совместно с Абрамовым В.О., Войтовым Ю.И., Никоновым Р.В.

В первую очередь, изменения касались электрической цепи генератора высокочастотных электрических импульсов. Основным недостатком исходной конфигурации было возникновение утечек тока и наводок на корпусные элементы и элементы электрической цепи. Для решения данной проблемы высоковольтная часть аппарата была перемещена за пределы корпуса источника питания и помещена в отдельный блок (рис. 41).

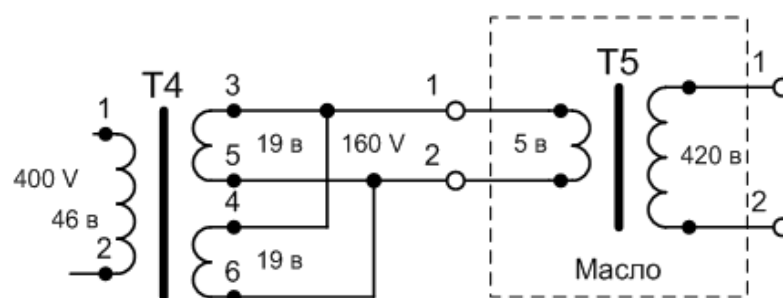


Рисунок 41 – Схема подключения внутреннего и внешнего трансформатора

После выноса трансформатора T5 за пределы корпуса, горение плазмы по-прежнему оставалось устойчивым (рис 42), однако потребляемая мощность в результате модернизации снизилась приблизительно на 10%, а сама конструкция стала безопаснее, поскольку основная часть энергетических потерь была сосредоточена в конкретном узле цепи питания, который располагался на безопасном расстоянии от генератора.

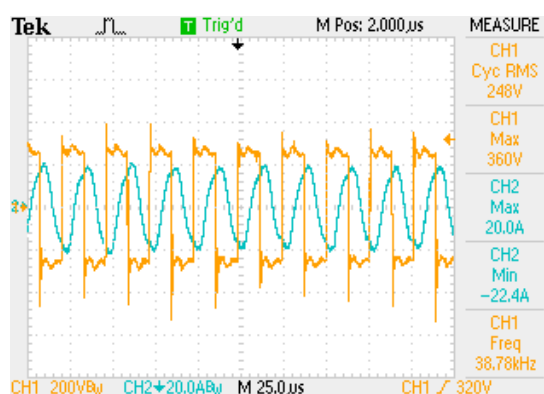


Рисунок 42 - Горение плазмы в новом источнике питания (потребляемая мощность 1,4 кВт)



## 5.2. Увеличение производительности

С целью оценки возможности масштабирования процесса очистки сточных вод методом совместного воздействия акустических колебаний и плазмы была построена экспериментальная установка с аналогичной схемой как у экспериментальной установки из предыдущих опытов (рис. 43 и рис. 44), но с реактором большего диаметра (внутренний диаметр цилиндрической части реактора был увеличен с 8 мм до 17 мм). Таким образом предполагалось увеличить производительность с 1 м<sup>3</sup>/ч до 3 м<sup>3</sup>/ч.

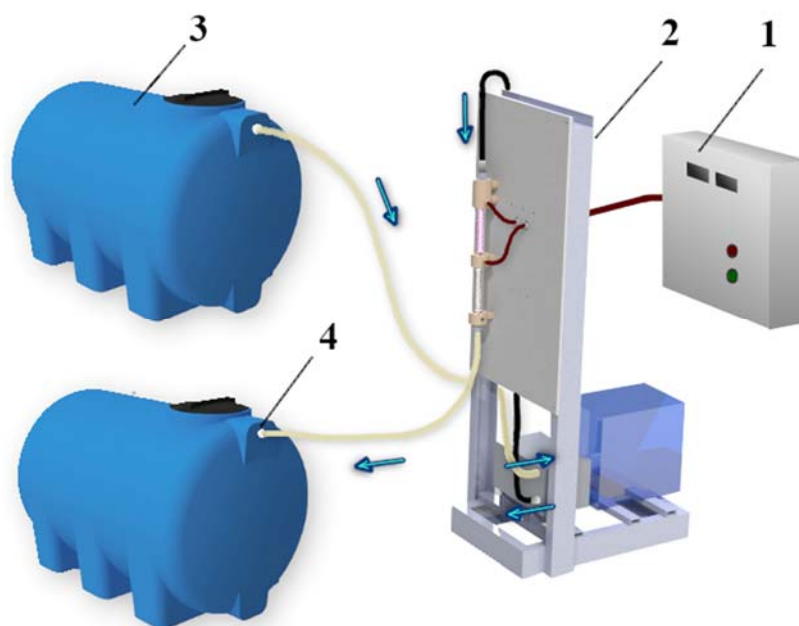


Рисунок 43 – Схематичное изображение экспериментальной установки модуля опытного образца



Рисунок 44 – Процесс горения плазмы в экспериментальной установке модуля опытного образца

Экспериментальная установка позволила оценить работу одного из трёх реакторов, для того чтобы на основе этих данных можно было создать полноценный опытный образец.

Экспериментальная установка работает по следующему принципу: в питающий бак (3) заливается вода и открывается сливной кран; затем включается насос на экспериментальной установке (2) и подаются высокочастотные импульсы тока с источника питания (генератора) (1). Вода проходит через камеру на установке и после процесса обработки в плазме стекает в бак-приёмник (4).

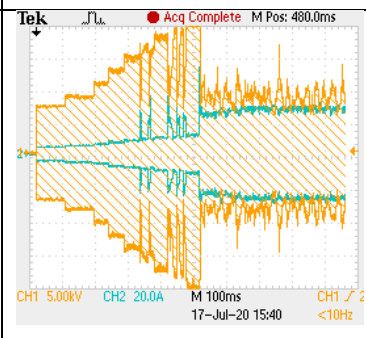
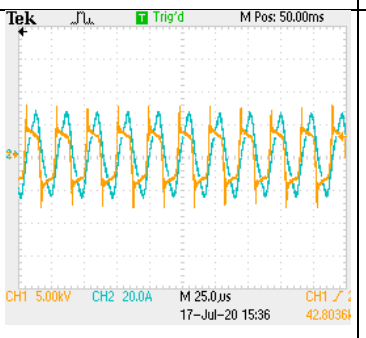
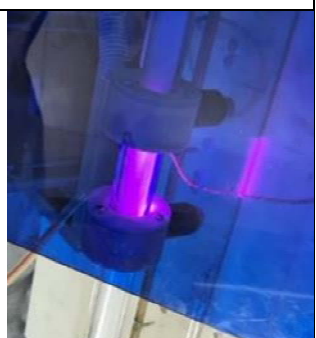
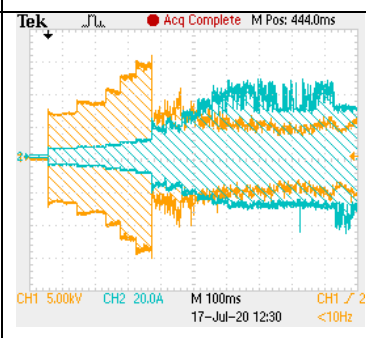
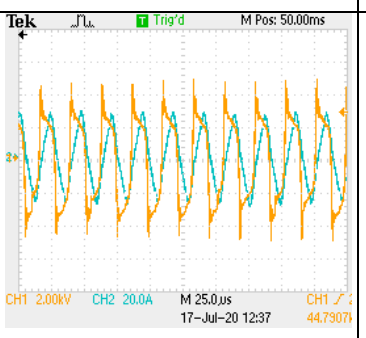

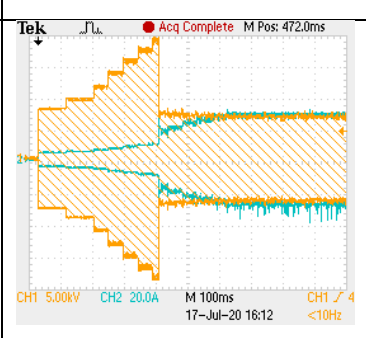
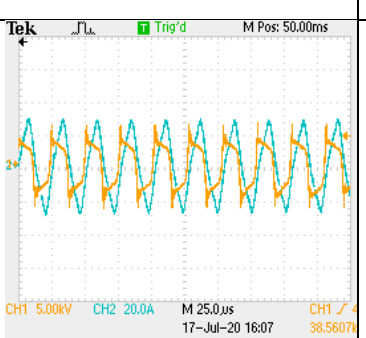
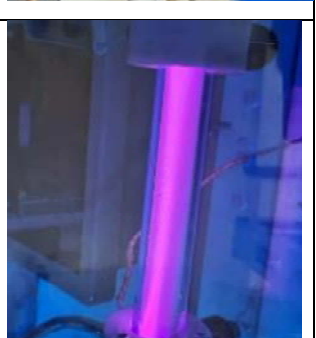
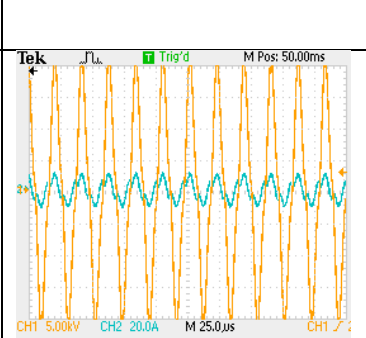
При разработке концепции схемы, позволяющей достичь производительности 10 м<sup>3</sup>/ч было принято решение о создании технологической схемы, состоящей из трёх параллельных камер, поскольку таким образом можно оценить не только возможность масштабирования, но и возможность параллельного горения плазмы в нескольких реакторах.

После монтажа и апробации экспериментальной установки, были произведены пробные запуски. Несмотря на увеличение объёма подаваемой в установку жидкости, была отмечена непропорциональная зависимость энергетических затрат на обеспечение процесса горения плазмы от производительности установки. Если для обеспечения обработки 1 м<sup>3</sup>/час потребляемая мощность варьировалась в диапазоне 3-4 кВт, то при обработке 3 м<sup>3</sup>/ч (в 3 раза больше), потребляемая мощность варьировалась в диапазоне 6-7 кВт, вместо ожидаемых 10-12 кВт. Другими словами, достижение эффекта горения плазмы в больших объёмах оказалось менее энергетически затратным, чем предполагалось. Такой эффект возможен благодаря упрощённому распределению вырабатываемой энергии импульсов тока и увеличению коэффициента полезного действия.

Кроме того, испытания показали, что вертикальное расположение плазменного реактора благоприятно влияет на процесс горения плазмы, поскольку движение потоков жидкости внутри становится более равномерным и отсутствуют возникающие в результате сил притяжения дополнительные трения потока жидкости о внутренние стенки аппарата. Вертикальное расположение камер было применено уже при разработке опытного образца.

С целью уточнения длины реактора, при которой наблюдается наиболее эффективный процесс горения плазмы, был проведён эксперимент с различными по длине разрядными камерами. Для определения лучшего варианта замерялось напряжение на вторичной обмотке трансформатора, а ток замерялся на первичной обмотке трансформатора. Таким образом уменьшалось влияние наводок на регистрируемый результат. Результаты эксперимента представлены в таблице 9.

Таблица 9. Характеристика импульсов тока при различной длине реактора

L, мм	U пробоя, кВ	Начало горения	Устойчивое горение	Фото
100	21,1 кВ			
150	17,9 кВ			
200	19,1 кВ			
250	-		-	-

В реакторе с длиной 250 мм. горения не наблюдалось. Ток протекал как по проводнику. Напряжение при этом резко выросло.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что стабильное горение плазмы происходит при расстоянии между электродами от 100 до 200 мм. Наиболее предпочтительное значение в районе 150-170 мм, поскольку в данном диапазоне наблюдается минимальное значение напряжения, требуемого для возникновения электрического пробоя и инициализации дальнейшего процесса, поскольку при такой длине достигаются оптимальные условия для возникновения разряда в пузырях газа, что согласуется с разработанной ранее моделью образования разряда в газовой среде. Форма полученных кривых представляет собой выраженные кривые Пашена. При расстоянии между электродами более 200 мм, горение становится нестабильным или плазма вовсе не загорается. При 100 мм, наблюдаются случайные вспышки плазмы, однако после небольшого промежутка времени процесс горения нормализуется. Результаты замера электрических характеристик представлены на рисунке 45 и 46. (пунктиром помечена зона нестабильного горения).

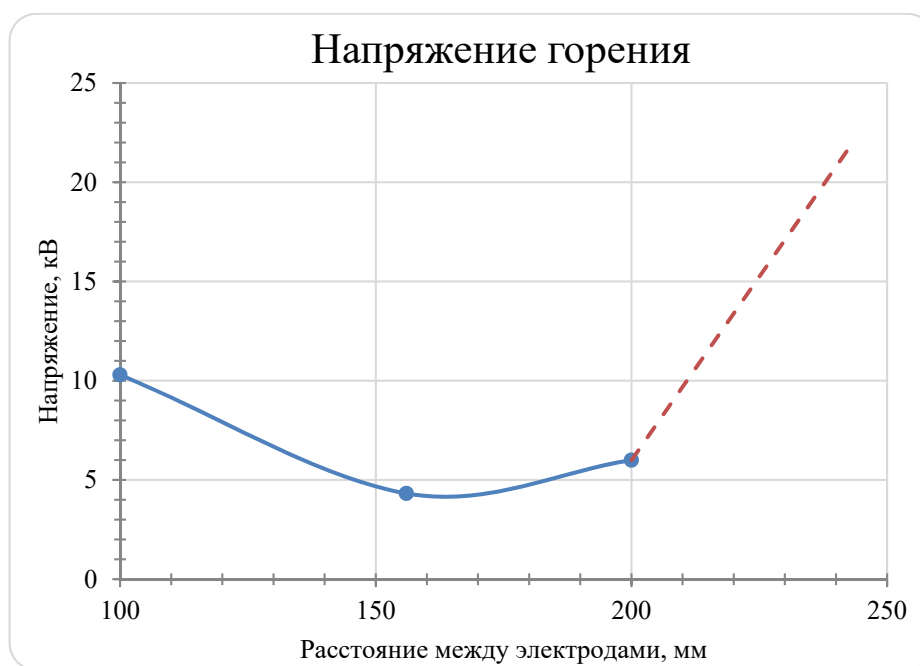


Рисунок 45 – Зависимость напряжения горения от длины реактора

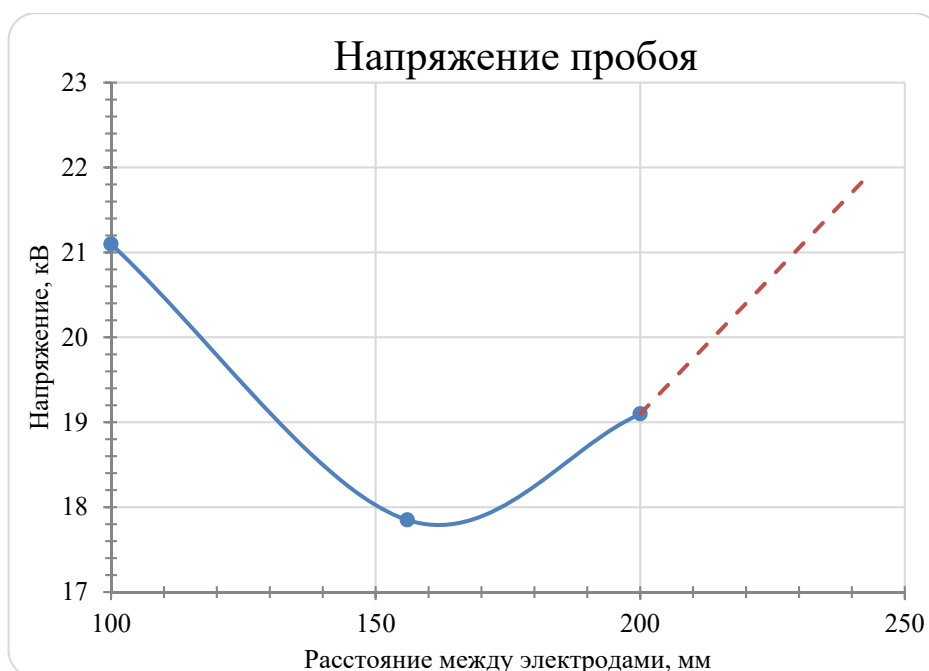


Рисунок 46 – Зависимость напряжения пробоя от длины реактора

Кроме измерения напряжения, также проводилось измерение температуры, при которой процесс становился невозможным в любых условиях. При температуре выше 38 С° горение плазмы не наблюдалось. Возможно такой эффект обусловлен изменением давления в пузырях газа, что в свою очередь отражается на способности образовывать разряд внутри них.

Таким образом были выявлены оптимальные размеры реактора и характеристики процесса горения плазмы после масштабирования. Данные были использованы при проектировании узлов установки.

При этом значение оптимального расстояния между электродами позволяет использовать незадействованную часть зоны кавитации, если использовать две пары электродов, расположенных последовательно.

### 5.3. Опытный образец

Поскольку длина реактора оказалась ограниченной, при разработке опытного образца было принято решение об увеличении длины путём сдваивания двух реакторов. Основная концепция данной модели заключается в образовании одного горячего контакта и двух холодных, идущих от двух трансформаторов (рис. 47 и рис. 48). При этом снижение напряжения на каждом отдельном трансформаторе благоприятно влияет на рабочий ресурс установки и значительно повышает безопасность эксплуатации. Также наблюдалось снижение потерь энергии приблизительно на 10%, поскольку образовывался замкнутый контур электрической цепи, в котором вся полученная энергия перераспределялась.



Рисунок 47 - Концепции сдвоенного реактора

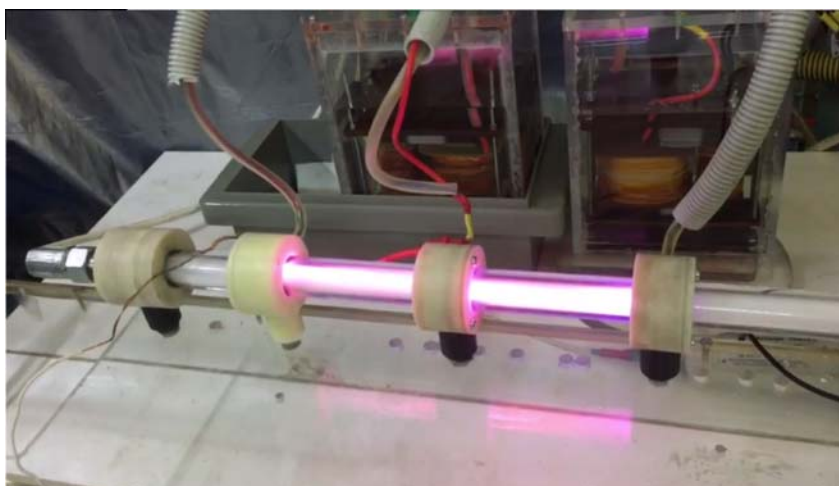


Рисунок 48 - Процесс горения в сдвоенном реакторе

В итоге, после утверждения всех изменений электрической части и утверждения различных конструкторских особенностей будущей установки, в ИОНХ РАН им Н.С. Курнакова были завершены разработка и изготовление опытного образца установки для очистки сточных вод производительностью 10 м<sup>3</sup>/ч. Схема прототипа представлена на рисунке 49, а вид установки продемонстрирован на рисунках 50 и 51.

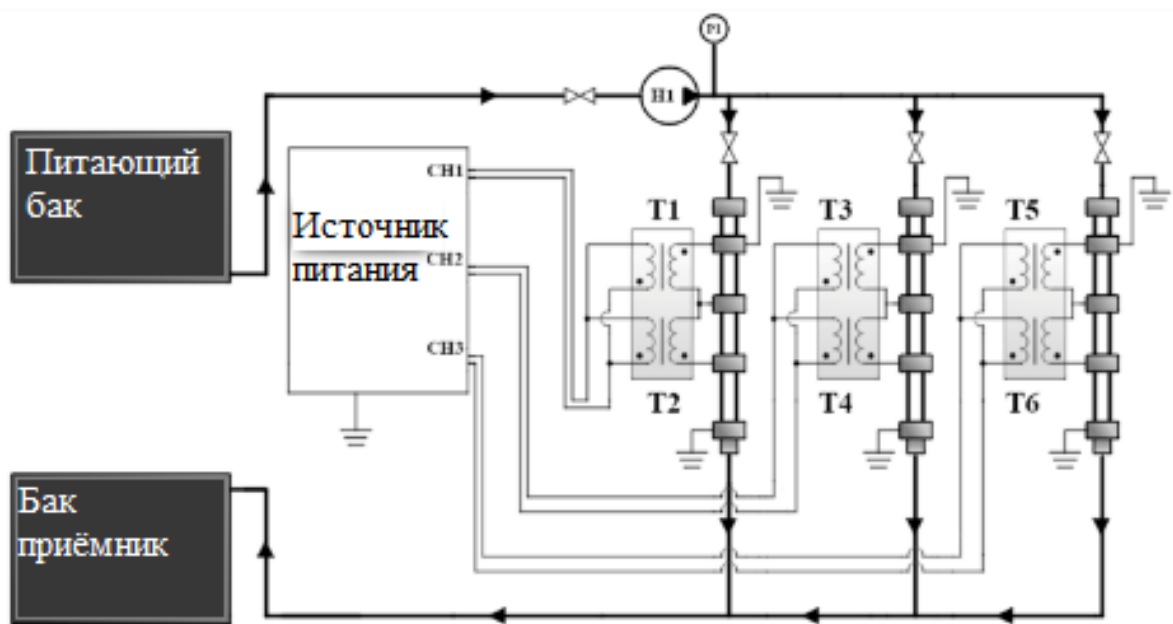


Рисунок 49- Схематичное изображение установки обработки стоков с сдвоенным плазменным реактором



Рисунок 50 – Установка очистки сточных вод методом совместного воздействия акустических колебаний и плазмы

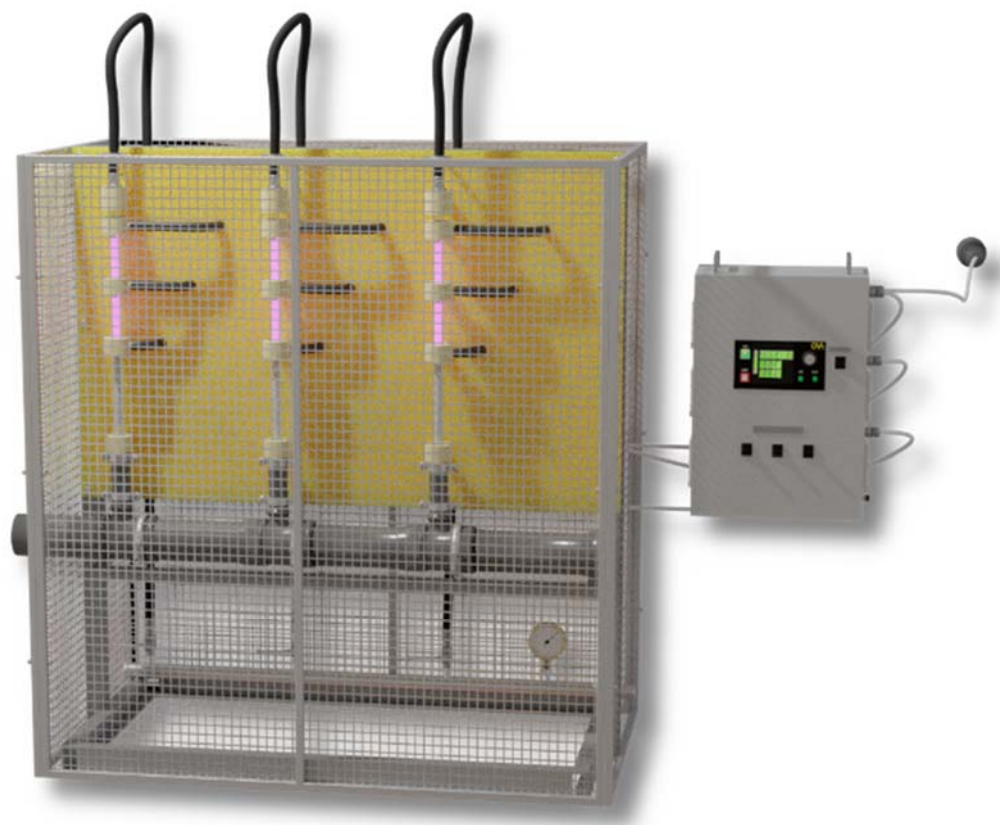


Рисунок 51 – Система защиты персонала от случайного попадания в цепи питания

#### **5.4. Блок подготовки воды к обработке в плазменном реакторе**

Поскольку главным недостатком разрабатываемого метода является необходимость очистки входящего потока жидкости от твёрдых включений и невозможность проведения процесса при высоких концентрациях загрязнителей, то возможным решением данной проблемы может стать использование блока предварительной подготовки обрабатываемой воды. При этом, в таком блоке могут применяться уже известные традиционные методы очистки сточных вод, поскольку их текущей технологической задачей является только снижение входной концентрации загрязнителей.

Среди методов очистки сточных вод от взвеси широкое применение получили физико-химические методы: коагуляция, флокуляция и флотация [87-92]. В процессах очистки сточных вод коагуляция происходит под влиянием добавляемых к ним специальных веществ – коагулянтов. Коагулянты в воде образуют хлопья гидроксидов металлов, которые быстро оседают под действием силы тяжести. В качестве коагулянтов обычно используют соли алюминия, железа или их смеси. Выбор коагулянта зависит от его состава, физико-химических



свойств и стоимости, концентрации примесей в воде, от pH и солевого состава воды. Флокуляция представляет собой процесс агрегации взвешенных частиц при добавлении в сточные воды высокомолекулярных соединений, называемых флокулянтами. В отличие от коагуляции при флокуляции агрегация происходит не только при непосредственном контакте частиц, но и в результате взаимодействия молекул адсорбированного на частицах флокулянта. Флокуляцию проводят для интенсификации процесса образования хлопьев гидроксидов алюминия и железа с целью повышения скорости их осаждения. Использование флокулянтов позволяет снизить дозы коагулянтов, уменьшить продолжительность процесса коагуляции и повысить скорость осаждения образующихся хлопьев.

Таким образом, процесс очистки сточных вод коагуляцией и флокуляцией состоит из следующих стадий: дозирование и смешение реагентов со сточной водой; хлопьеобразование и осаждение хлопьев. После смешения с реагентами сточные воды направляют в камеры хлопьеобразования, представляющие собой резервуары, разделенные перегородками на ряд последовательных коридоров. Скорость воды в этих коридорах порядка  $0,2 \div 0,3$  м/с. Осаждение хлопьев происходит в отстойниках и осветлителях различных конструкций. Часто стадии смешения, коагулирования и осаждения проводят в одном аппарате.

Однако, для использования флокуляции-коагуляции в условиях реакторов проточного действия требуется высокая скорость реагирования, которую обычные реакторы не могут обеспечить. Решением этой проблемы может стать ультразвуковой проточный активатор реагентов.

В статьях [93-104] было продемонстрировано, что ультразвуковая обработка может ускорять физические и химические процессы, протекающие в процессах коагуляции и флотации за счёт процесса развитой кавитации, приводящего к появлению микрообластей с исключительно высокими температурами и давлениями в результате «схлопывания» образующихся микропузырьков [85].

Таким образом для решения недостатков проточной плазмы можно использовать процесс коагуляции-флотации в проточных ультразвуковых реакторах и дальнейшую реактивацию реагента. При этом такой подход сможет не только обеспечить быстрое избавление от твёрдых частиц, но одновременно с этим сделать среду более однородной и сократить количество используемых реагентов, что так же является положительным фактором для дальнейшего процесса обработки в плазме. Схематичное изображение возможного варианта исполнения блока подготовки представлено на рисунке 52.

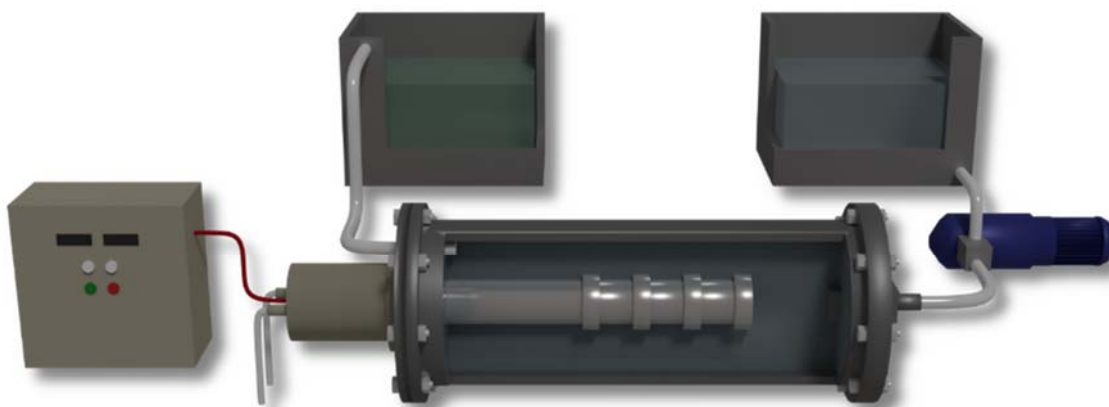


Рисунок 52 – Схематичное изображение ультразвукового реактора для активации реагентов

### **5.5. Разработка ультразвукового оборудования для активации реагентов**

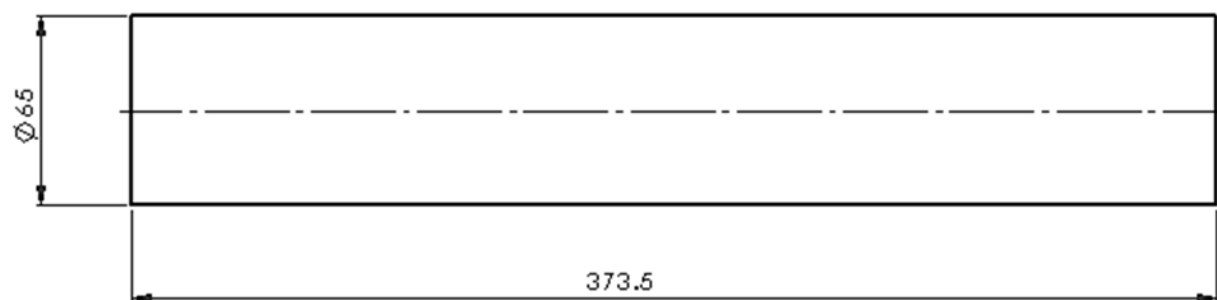
При анализе ультразвукового воздействия на вещество обычно выделяют две группы вопросов: к первой относятся размер форма и локализация кавитационной области; ко второй – интенсивность воздействия ударных напряжений, возникающих при захлопывании кавитационного пузырька. Наибольший объем зоны кавитирующей области обладающей способностью к эрозионному воздействию наблюдается при амплитудах смещения порядка 7-8 мкм. Формирование кавитационной зоны у поверхности излучателя сопровождается сильным поглощением акустической энергии, что приводит к появлению мощных гидродинамических потоков. Такие потоки приводят к перемешиванию обрабатываемой субстанции, существенно увеличивая эффективность ультразвукового воздействия [86].

Таким образом задача разработки блока подготовки сводится к поиску решения технологической проблемы масштабного перехода и разработки приемлемого ультразвукового оборудования. Основная идея заключается в поисках специфического технологического метода, который позволит в короткий срок обрабатывать малые объёмы концентрированных растворов реагентов и затем смешать их в потоке сточных вод, отправляемых на очистку. Такой подход позволит значительно снизить эксплуатационные затраты при условии, что время релаксации эффектов, вызванных ультразвуковым воздействием сопоставимо с временем последующих операций [109].

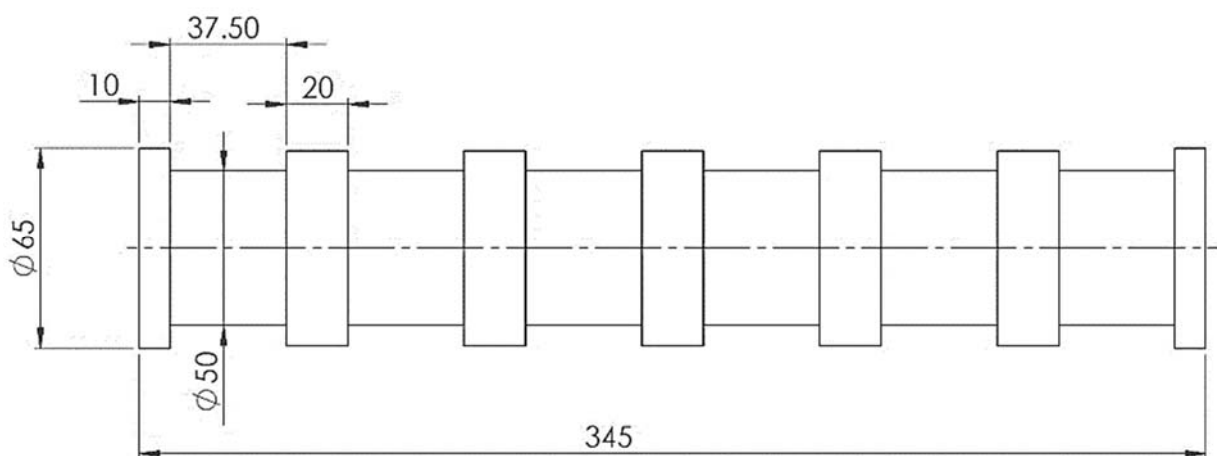
При этом, используемые для очистки сточных вод реагенты должны обладать низкой стоимостью. Например, в качестве коагулянтов могут быть использованы недорогие соединения

алюминия и железа: сульфат алюминия, алюминат натрия, оксихлорид алюминия, хлорид железа (последний интересен с точки зрения микробиологической очистки, поскольку хлор обладает антибактериальными свойствами). Одним из зарекомендовавших себя реагентов является магнетит, поскольку является дешёвым и относительно эффективным [102]. Дальнейшие исследования будут основаны на нём, как на одном из примеров использования традиционных методов очистки сточных вод для предварительной подготовки воды к обработке плазмой в поле кавитации.

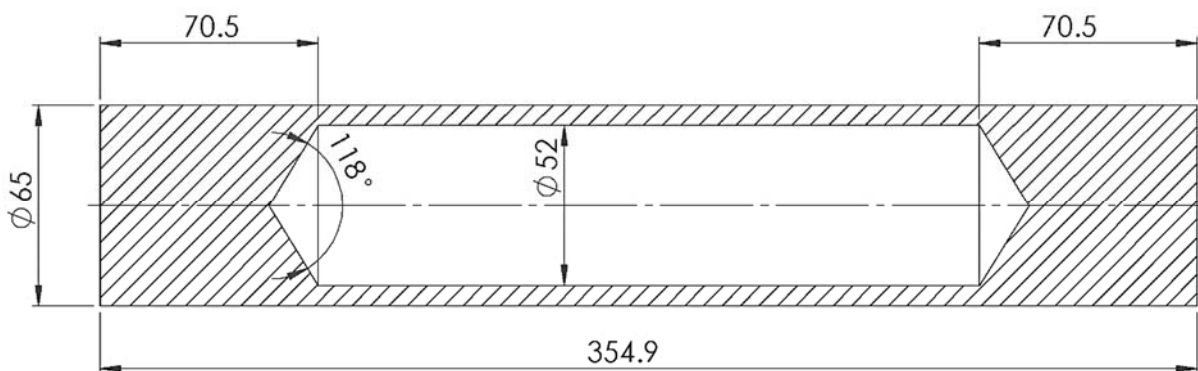
Для того, чтобы подобрать необходимый ультразвуковой реактор для выбранного реагента, первоначально следует изучить влияние распределения акустических полей, создаваемых волноводными системами разного типа, на эффективность ультразвуковой активации и восстановления коагулянтов. Данное исследование позволяет понять важность выбора оптимальных волноводных систем для конкретных сонохимических процессов и оценить потенциал оптимизации систем, используемых в промышленных масштабах. Эта задача актуальна, так как иллюстрирует зависимость успеха конкретного метода от выбора волновода и размеров реактора. Понимание такой зависимости особенно полезно при оценке процесса, так как в случае использования неподходящего волновода или реактора перспективный метод может быть признан неэффективным. В качестве трёх наиболее распространённых вариантов волноводных систем были выбраны: цилиндрический волновод, стержневой волновод с прямоугольными выступами и трубчатый волновод (рис. 53). Такой выбор обусловлен тем, что распространение акустических полей в каждом из них имеет выраженное направление. В цилиндрических волноводах преобладают радиальные колебания, в трубчатых продольные, в то время как волноводы с выступами обладают комбинацией продольных и радиальных колебаний.



a)



b)



c)

Рисунок 53 – Чертежи волноводных систем (все измерения указаны в мм): а) цилиндрический, б) стержневой с прямоугольными выступами; с) трубчатый

Цилиндрический волновод является наиболее простым в разработке и производстве и самым дешевым, но в то же время цилиндрический волновод имеет некоторые ограничения по своим техническим характеристикам, таким как амплитуда. Акустическое поле, создаваемое

цилиндрическим волноводом, неравномерно – между узлами с максимальным смещением находятся узлы с нулевым смещением (пучности). Частичным решением этой проблемы является более протяженная поверхность. Разнообразие форм с вытянутыми поверхностями огромно, но некоторые из видов уже известны и широко распространены. Например, стержневой волновод с прямоугольными выступами. Такой волновод также известен как «каскадный сонотрод» и применялся во многих отраслях промышленности. Разные производители этого устройства отмечают разные преимущества. Например, Hielscher Ultrasonics GmbH отмечает, что увеличение горизонтальных поверхностей необходимо для передачи акустической энергии и позволяет передавать мощные акустические колебания с большими амплитудами. Однако расширенная поверхность — не единственное решение увеличения амплитуды. Другим способом является использование трубчатых волноводов с пустотами, также известных как волноводы «Push-pull». Так же, как и каскадный сонотрод, «двухтактный» популярен в разных сферах промышленности и имеет уникальные преимущества. Например, компания «Weber Ultrasonics» предлагает такие волноводы для различных применений.

Исследования образуемых акустических полей различных волноводных систем, проводились с помощью датчика динамического давления ПС 01-03 с монокристаллическим элементом, работающего в широком динамическом диапазоне и имеющего чувствительность 400 нКл/бар и нелинейность  $< 2 \%$  при частоте сигнала более 20 кГц. Исследуемая волноводная система помещалась в специальную установку с механизмом, позволяющим перемещать датчик на фиксированное расстояние от ее поверхности, как показано на рис. 54. Измерения проводились на расстоянии четверти и трех четвертей длины волны от поверхности волноводной системы, которые с нашей точки зрения являются оптимальными диаметрами потенциальных промышленных реакторов. При диаметрах реактора, близких к этим значениям, волны, излучаемые волноводной системой и отраженные от стенок реактора, не будут подавлять друг друга.



Рисунок 54 - Взаимное расположение волноводной системы с прямоугольными выступами и датчика динамического давления ПС 01-03 в ходе эксперимента

Для того чтобы иметь возможность моделировать реальные производственные условия, которые могут сильно различаться на разных промышленных предприятиях, нами была проведена ультразвуковая обработка магнетита в сосудах двух разных диаметров. Это было сделано в попытке описать условия, при которых необходимо очищать разное количество воды. Малый сосуд имел диаметр 250 мм, а диаметр большого достигал 500 мм. Длина сосудов в обоих случаях была одинаковой — 700 мм. Обработку в сосудах проводили при температуре 25 °С и давлении 0,2 МПа. Во время экспериментов потоки через сосуды поддерживали на уровне около 10 л/мин.

Для определения эффективности реагента в зависимости от метода ультразвуковой обработки использовали лабораторную установку, подробно описанную в [107]. Исследования процессов очистки сточных вод проводились на модельных эмульсиях, приготовленных из смеси дизельного топлива (предоставлено ПАО «НК «Роснефть») и обработанной в ультразвуковом поле воды с исходной концентрацией нефтепродуктов 30 мг/л. Размер частиц масла в таких эмульсиях находился в пределах 1-5 мкм. В ходе экспериментов модельные эмульсии смешивались с реагентом магнетитом с помощью механической мешалки через заданный интервал времени: 15 секунд при скорости 200 об/мин и затем 1 минуту при скорости 30 об/мин. Далее воду оставляли для отстаивания на 30 минут. Пробы очищенной воды отбирали после

отстаивания из средней части сосуда. Все эксперименты проводились при атмосферном давлении и температуре 25°C.

Для анализа был использован прибор КН-3 (производства СИБКОПРИБОР), предназначенный для определения концентрации нефтепродуктов в пробах загрязненных вод, для анализа эффективности очистки модельных эмульсий. Для измерений готовили растворы нефтесодержащих модельных эмульсий до и после обработки в четыреххлористом углероде (предоставлены ООО «Компонент Реактив»). Сравнивали оптические сигналы, проходящие через растворы, на двух длинах волн  $2930 \text{ см}^{-1}$  и  $3333 \text{ см}^{-1}$ . Погрешность измерения составила  $\pm(0,5 + 0,05 \cdot Cx) \text{ мг/дм}^3$ , где  $Cx$  – концентрация вещества в экстрагенте.

Как упоминалось выше, для того, чтобы получить четкое представление о влиянии распределения поля на эффективность обработки магнетита, были разработаны, спроектированы и изготовлены вышеупомянутые волноводные системы. Для определения оптимальных геометрических характеристик волноводных систем было проведено компьютерное моделирование генерируемых ими акустических полей методом конечных элементов. Такой подход позволил найти оптимальную конструкцию оборудования и создать визуальные представления происходящих физических явлений. Проектирование и характеристика систем проводились в 3 этапа.

В качестве первого шага было проведено моделирование резонансной частоты и геометрии волноводов методом конечных элементов в COMSOL Multiphysics. Это мощная интерактивная среда для моделирования и расчета большинства научных и инженерных задач на основе дифференциальных уравнений в частных производных (УЧП) методом конечных элементов. Этот программный пакет расширяет стандартные модели, использующие одно дифференциальное уравнение (прикладной режим), и мультифизические модели для расчета взаимосвязанных физических явлений. Это возможно благодаря встроенным физическим режимам, в которых коэффициенты УЧП задаются как значения четких физических характеристик и условий, таких как модуль упругости, коэффициент Пуассона и плотность. Эти значения автоматически преобразуются в коэффициенты математических уравнений. Этот метод расчета позволяет найти оптимальную форму и структуру без создания пробных деталей. Это значительно ускоряет проектирование ультразвуковых аппаратов и выбор оптимальных режимов обработки. Проектирование волноводной системы требует расчета размеров таким образом, чтобы ее механическая резонансная частота совпадала с резонансной частотой магнитострикционного преобразователя.

На втором этапе расчетов модуль «Акустически пакет» COMSOL Multiphysics использовался для моделирования генерируемых волноводами акустических полей. Он позволяет рассчитывать и использовать специальные функции для визуализации акустического поля. Эти расчеты проводились в предположении об отсутствии кавитации. Для разрыва жидкости и образования кавитационных пузырьков необходимо, чтобы амплитуда акустического давления превышала некоторое значение, характерное для данной жидкости и определяемое ее пределом прочности на разрыв. Таким образом, проведенные расчеты позволили не только разработать три типа волноводных систем, работающих на частоте 20 кГц – резонансной частоте магнитострикционного преобразователя, но и получить модели, корректно описывающие распределение акустических полей, создаваемых проектируемыми волноводами при низких амплитуды ультразвуковых колебаний.

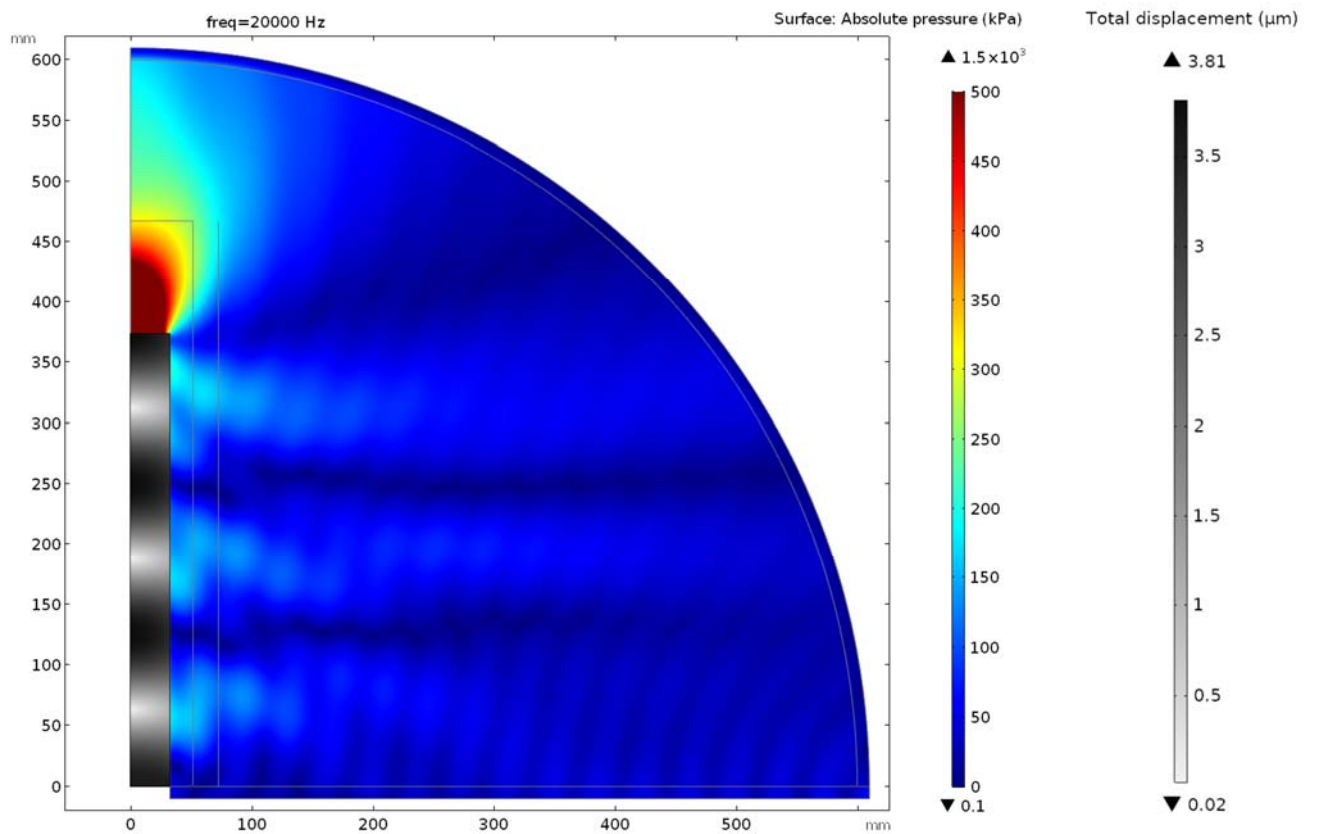
Первая волноводная система представляет собой цилиндрический стержень на 1,5 длины волны. Такая волноводная система очень проста в расчете и изготовлении. Однако, поскольку цилиндрические волноводные системы эффективно передают в основном продольные колебания, основные области их воздействия на окружающую среду находятся вблизи их торцов. Акустическое поле, создаваемое первой волноводной системой при ее работе на малых амплитудах, показано на рис. 55 (а).

Результаты акустической обработки с использованием цилиндрических волноводных систем не всегда способны удовлетворить практические потребности по размерам активной области воздействия, амплитудам возбуждаемых колебаний, энергии, вводимой в нагрузку и т. д. Так, во второй волноводной системе, предложенной нами для увеличения излучающей поверхности, использовались прямоугольные выступы. Эти выступы располагаются в зонах наибольшей амплитуды колебаний на четверть длины волны друг от друга. Распределение ультразвукового излучения вблизи таких систем схематично показано на рис. 55 (б). Интенсивные акустические поля в этом случае возникают не только вблизи конца волновода, но и вблизи каждого из прямоугольных выступов.

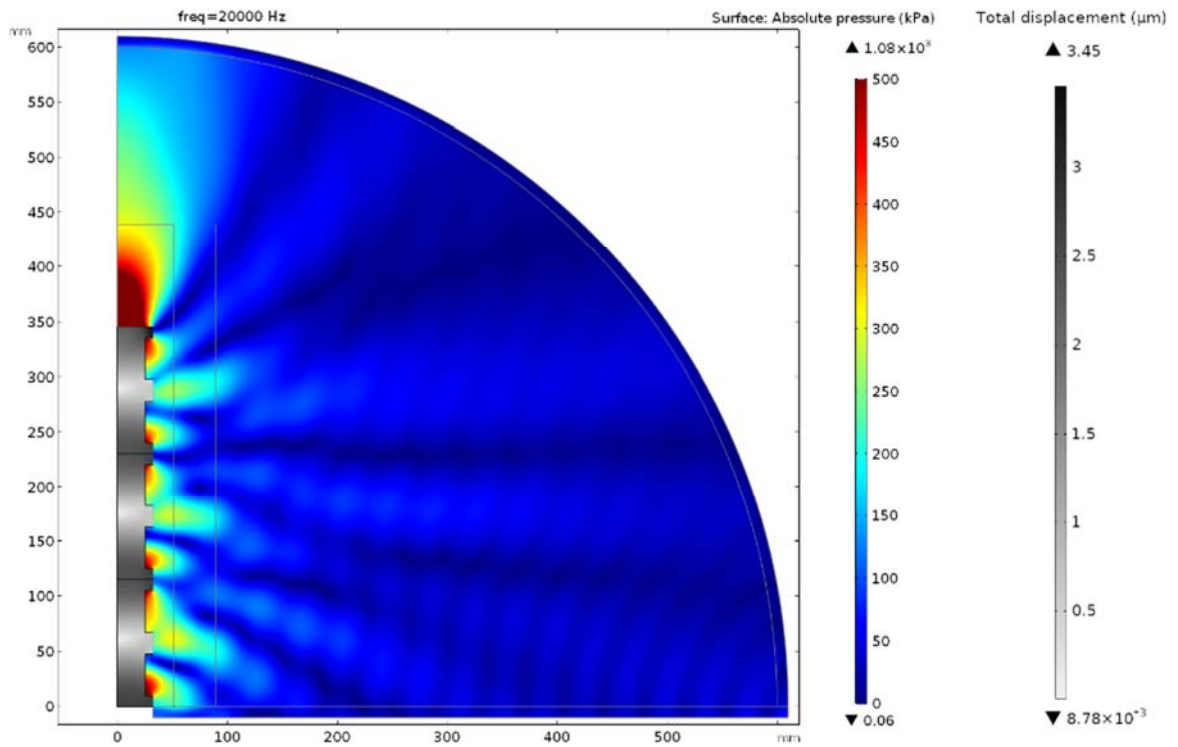
Для повышения эффективности ультразвукового воздействия было предложено использовать трубчатый волновод с возможностью преобразования продольных колебаний, возбуждаемых магнитострикционным преобразователем, в радиальные волны, излучаемые боковой поверхностью волноводной системы. Для эффективного преобразования геометрия излучающего элемента рассчитывалась с согласованными резонансными частотами продольных и поперечных колебаний. Одновременно возбуждаемые продольные и поперечные колебания в трубчатых волноводах значительно увеличивают излучающую поверхность и объем



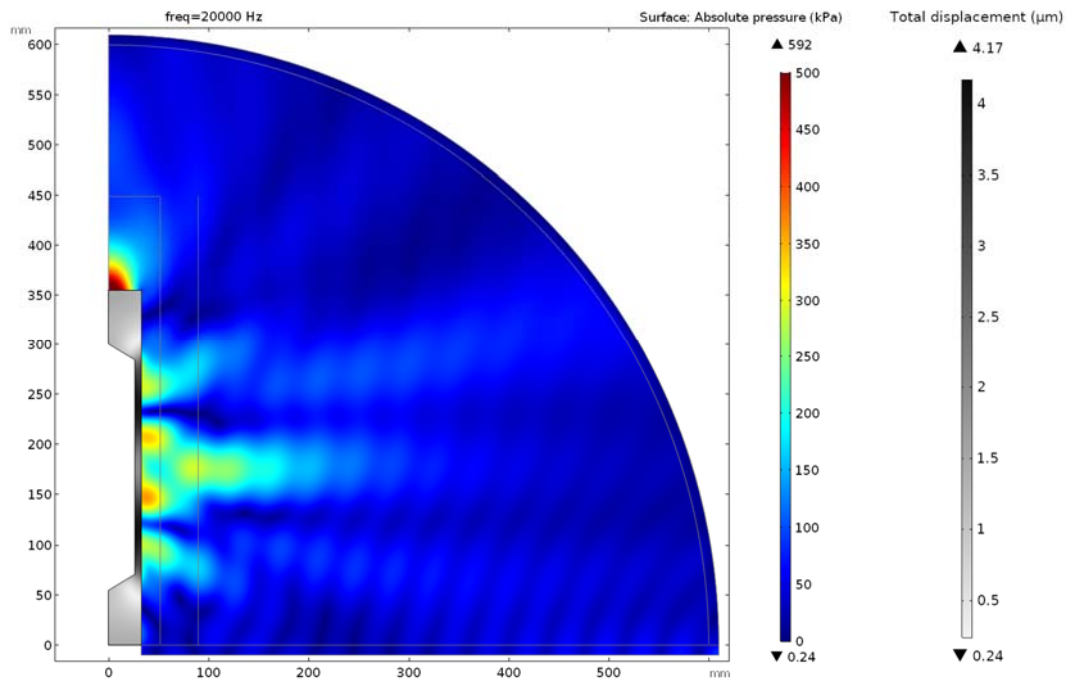
обрабатываемой жидкости. Распределение ультразвукового излучения вблизи третьей системы схематично показано на рис. 55 (в). Расчеты показывают, что в этом случае напряженность акустических полей, возникающих на конце волноводной системы, значительно меньше, чем в первых двух случаях. Наиболее сильное ультразвуковое излучение наблюдается на боковых сторонах третьей волноводной системы.



a)



б)



в)

Рисунок 55 - Распределение акустических полей вблизи цилиндрической волноводной системы (а); волноводная система с прямоугольными выступами (б), трубчатая волноводная система (в). В левой части рисунка показана цветовая шкала, отражающая изменение амплитуд колебаний поверхности волновода. В правой части рисунка показана цветовая шкала, иллюстрирующая интенсивность ультразвуковых колебаний

При больших амплитудах смещения возникает режим развитой кавитации, сильно влияющий на распределение акустических полей, создаваемых акустическими системами с различными волноводами. Таким образом, на третьем этапе проектирования и определения характеристик волноводов были проведены измерения звукового давления. Это было сделано для того, чтобы лучше понять распределение акустических полей при работе наших волноводных систем на больших мощностях.

Общеизвестно, что в упрощенном виде амплитуду колебаний смещения в жидкости можно преобразовать в амплитуду волн давления с помощью следующего уравнения [108]:

$$P_A = 2\pi f \rho c A \quad (5.1)$$

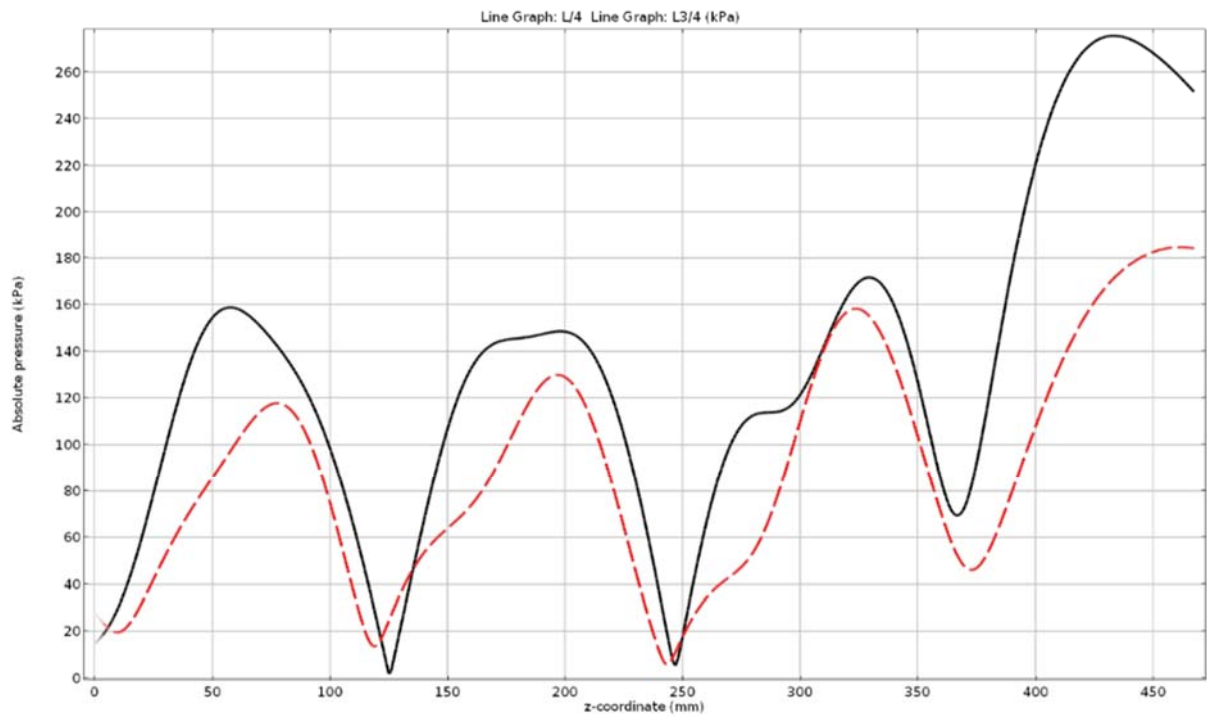
где  $A$  — амплитуда смещения,  $f$  — частота колебаний,  $c$  — скорость звука, равная для воды 1500 м/с,  $\rho$  — плотность среды (для воды 1000 кг/м<sup>3</sup>).

Таким образом, при изменении колебательной скорости поверхности волноводной системы существенно меняется спектр звукового давления. Как только возникает кавитация, среда из жидкой превращается в смесь жидкости и пузырьков с разреженным газом. В начале кавитации меняется распределение амплитуды давления, на что также влияют отражения на поверхности между различными средами (в данном случае пузырьками и жидкостью). Поскольку распределение пузырьков изменчиво, распределение амплитуды давления также является динамическим.

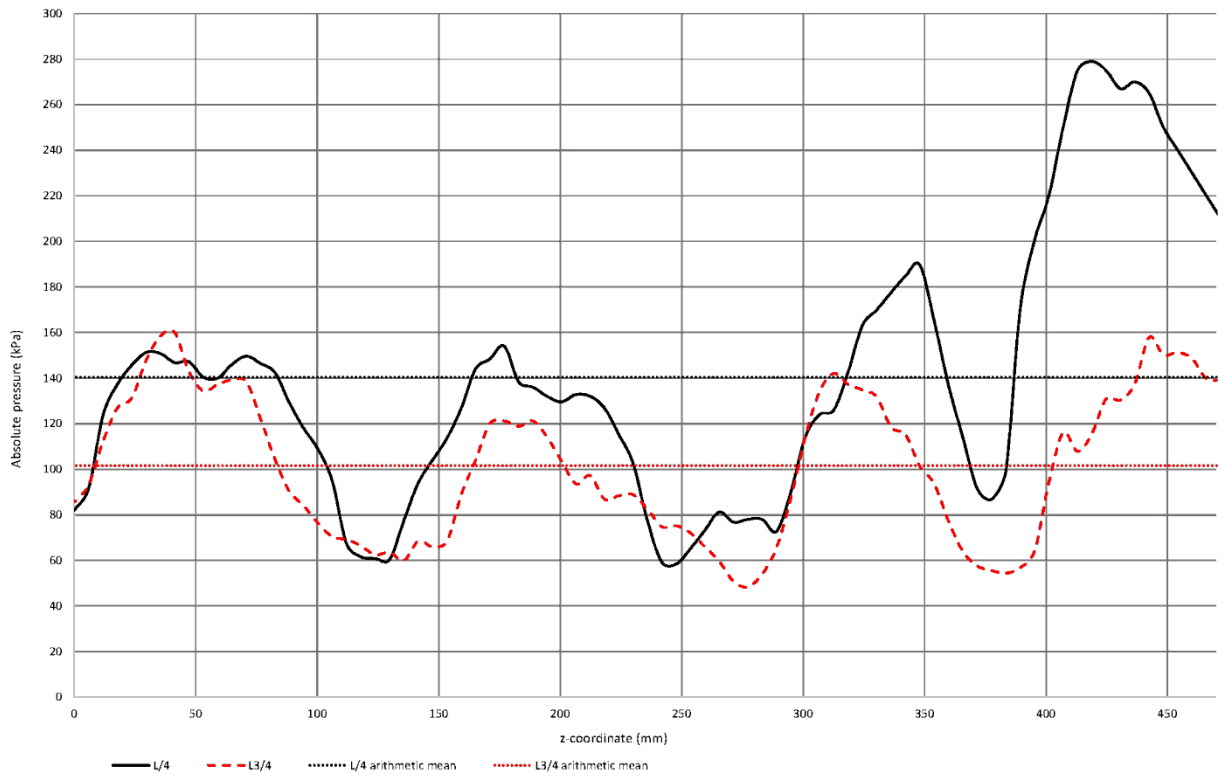
Если рассматривать спектр генерируемого акустического поля, то можно заметить, что вместо одной спектральной линии, которую можно наблюдать в докавитационном режиме, в развитой кавитации спектр состоит из непрерывных шумовых участков и большого количества дискретных линий, соответствующих гармоникам и субгармоникам. В то же время наличие в жидкости кавитационных пузырьков существенно изменяет ее свойства. Поскольку длина волны намного больше размера пузырьков, можно рассматривать жидкость с пузырьками как некую новую среду с новыми осредненными параметрами, прежде всего с гораздо большей сжимаемостью. Естественно, что законы распространения звука в такой жидкости будут существенно отличаться от законов распространения в исходной жидкости. Практически с началом кавитации наблюдается резкое падение волнового сопротивления среды  $\rho c$ . Волновое сопротивление снижается на 30 % уже при показателе кавитации  $K=0,001$ . При достижении индекса кавитации  $K=0,003$  волновое сопротивление уменьшается вдвое [108]. В частности, в этом случае затухание звука будет заметно выше. Изучение сопутствующих явлений имеет большое практическое значение, так как практически все ультразвуковые технологии осуществляются в кавитирующей жидкости. Также в нашем случае активация магнетита

происходит в режиме развитой кавитации, что сильно влияет на распределение акустических полей.

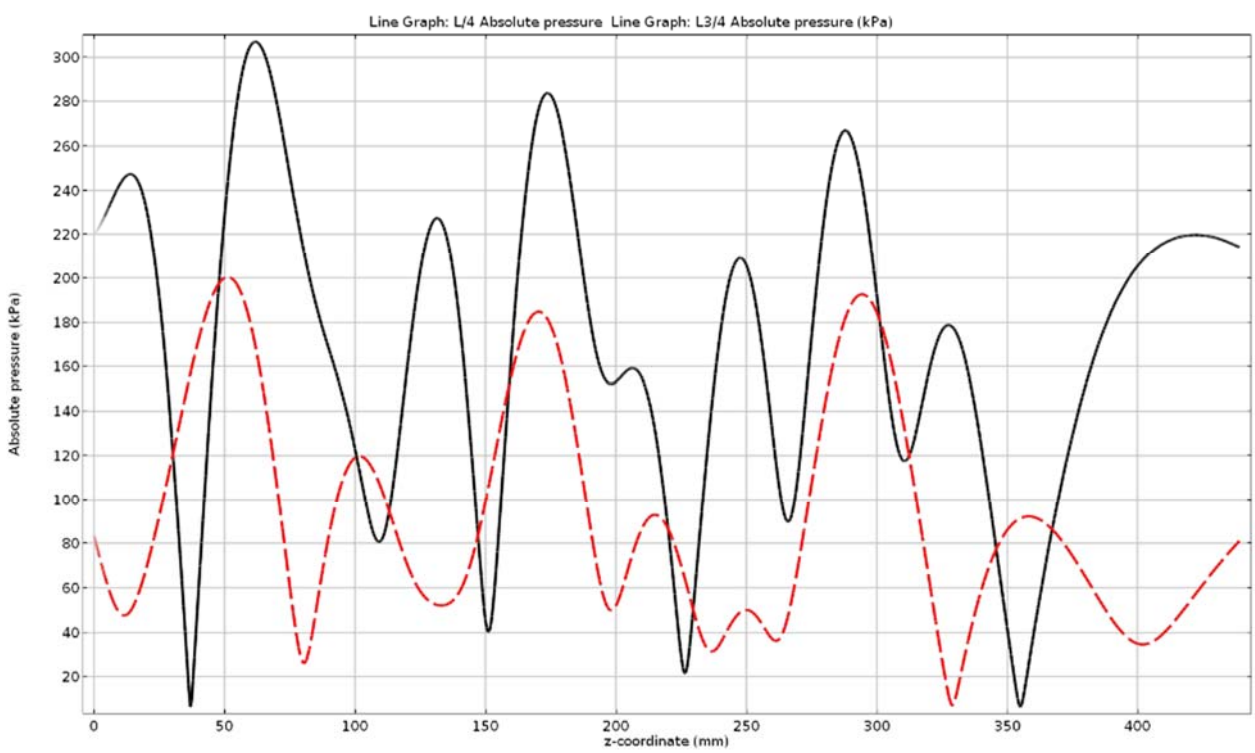
Результаты измерений звуковых давлений, проведенных вдоль линий на расстоянии одной четверти и трех четвертей от волноводных систем, а также результаты распределения звукового давления, полученные в результате моделирования, представлены на рис. 56. Результаты измерений также сведены в таблицу 10.



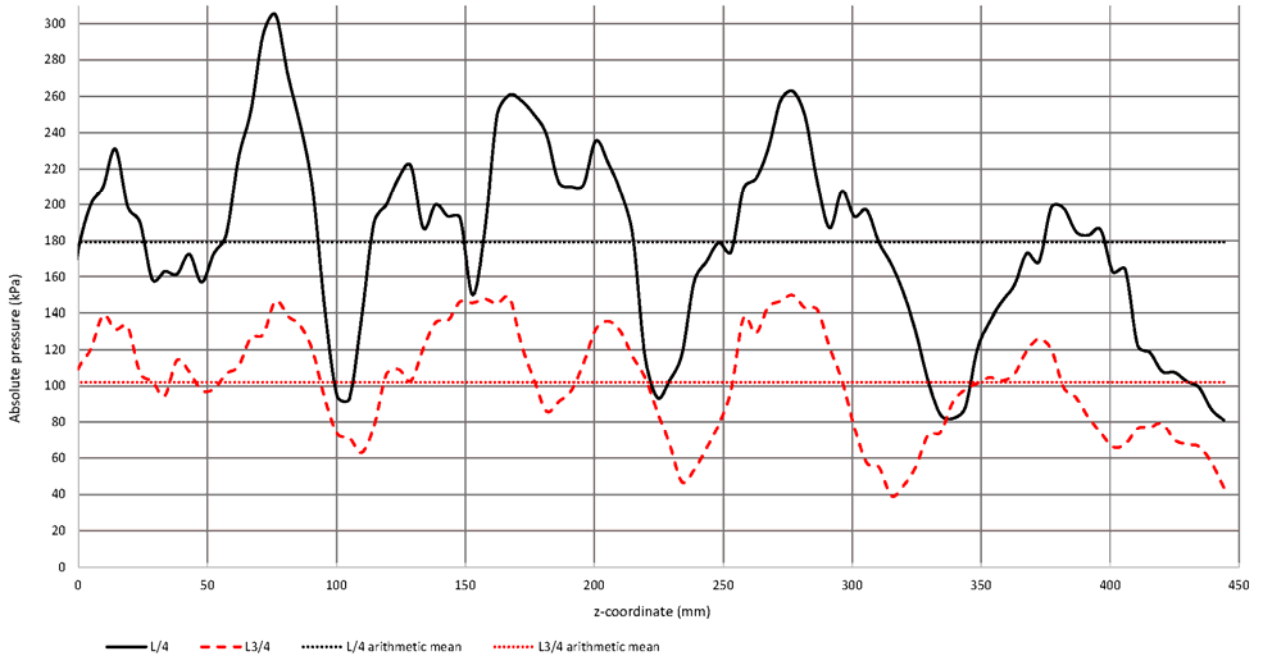
a)



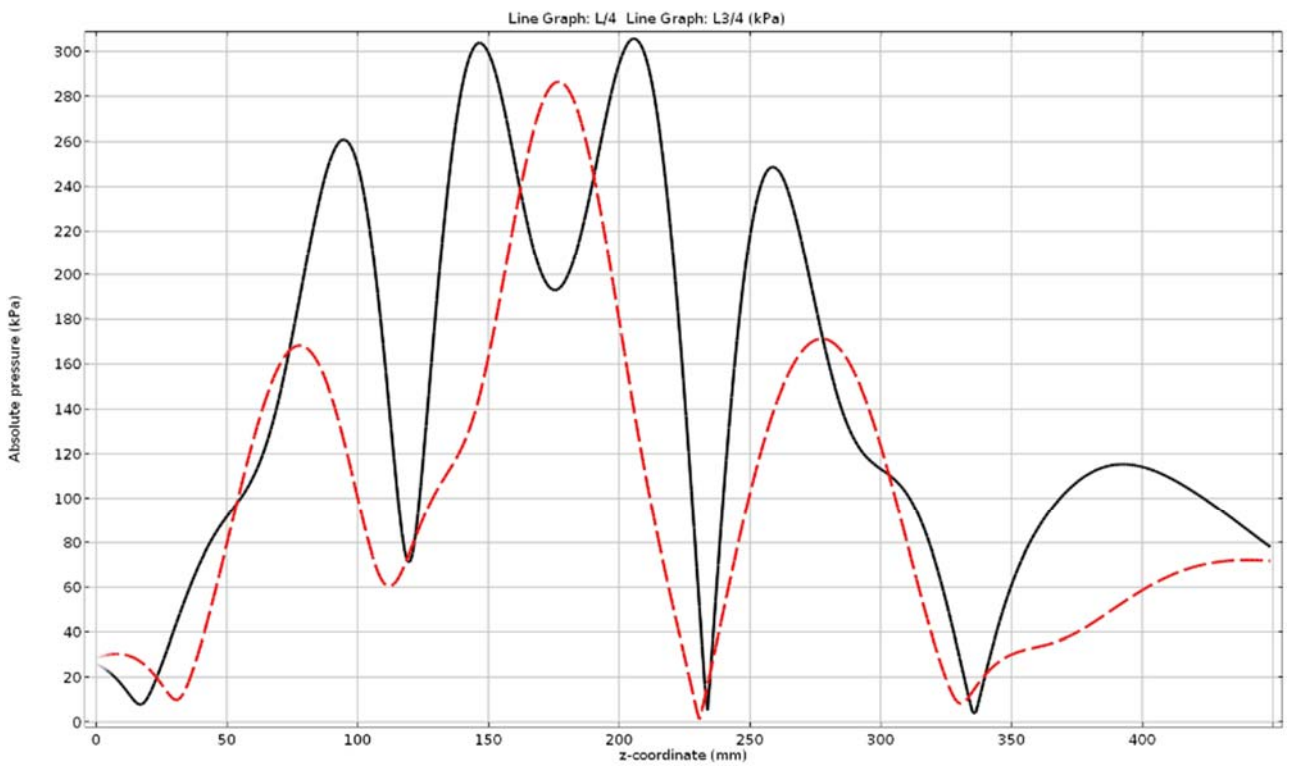
b)



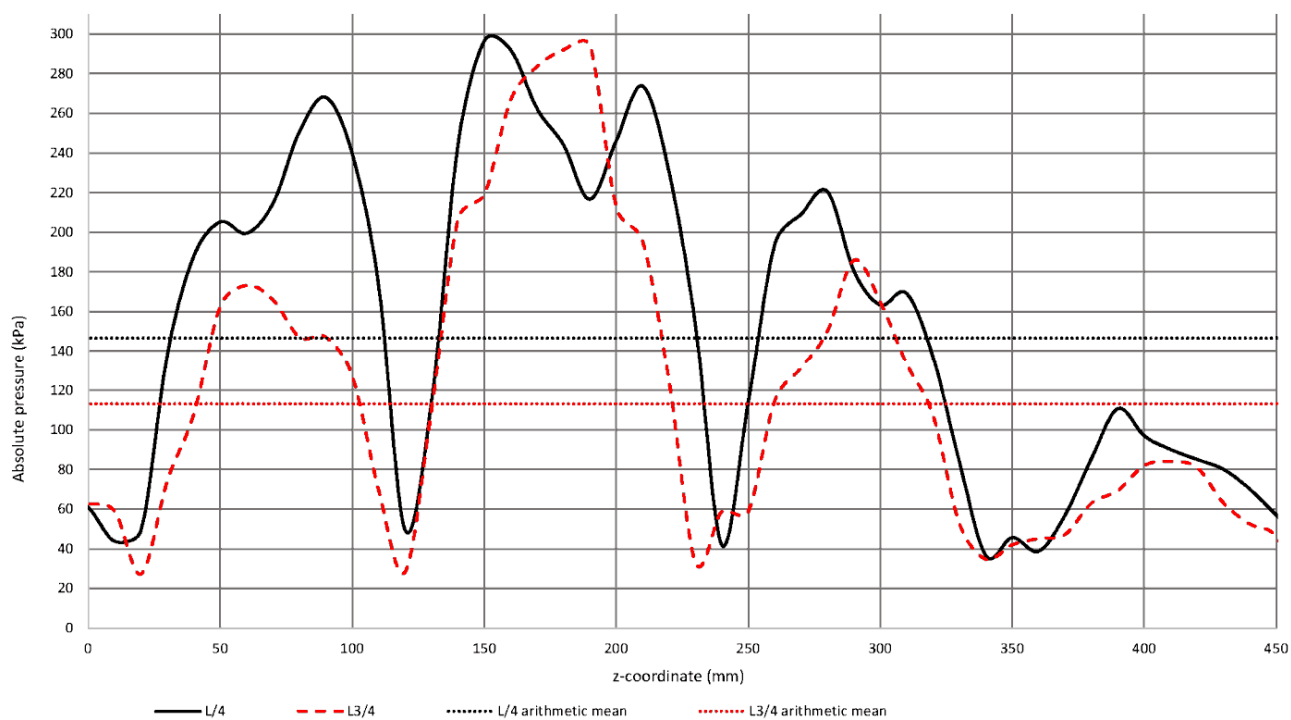
c)



d)



e)



f)

Рисунок 56 - Распределение звуковых давлений вблизи цилиндрической волноводной системы (а) и (b); волноводная система с прямоугольными выступами (с) и (d); система трубчатых волноводов (е) и (f)

На рис. 56 (а), (с) и (е) представлены расчетные данные, полученные в предположении об отсутствии кавитации. Результаты экспериментальных исследований представлены на фигурах 56 (b), (d) и (f). Черные сплошные кривые соответствуют расстоянию в четверть длины волны от поверхности волноводной системы. Красными пунктирными линиями показаны данные измерений и расчетов, проведенных для линии, расположенной на расстоянии трех четвертей длины волны от поверхности волновода.

**Таблица 10.** Средние значения звукового давления, измеренные на расстоянии одной четверти и трех четвертей длины волны от поверхности волновода всех исследуемых волноводных систем

Волноводная система	Расстояние $\frac{1}{4}$ длины волны	Расстояние $\frac{3}{4}$ длины волны
Цилиндрическая	140,3	101,6
С прямоугольными выступами	179,1	102,3
Трубчатая	146,6	113,0

На рисунках 56 (b), 56 (d) и 56 (f) и в таблице 10 приведены средние значения звукового давления, измеренные на расстоянии одной четверти и трех четвертей длины волны от поверхности волновода. Измерения и расчеты показали, что в области у боковой поверхности волноводов независимо от расстояния наименьшая средняя интенсивность ультразвукового воздействия наблюдается вблизи цилиндрического волновода. При удалении от излучающей поверхности на четверть длины волны наибольшее среднее звуковое давление наблюдалось вблизи волноводной системы с прямоугольными выступами. На расстоянии более четверти длины волны распределение звуковых полей меняется, и наибольшая средняя энергия ультразвукового воздействия наблюдается вблизи трубчатого излучателя. Различие между экспериментальными и расчетными данными обусловлено двумя факторами. С одной стороны, за счет высокого звукопоглощения в зонах развитой кавитации, а с другой за счет отражения от стенок реактора

Важно отметить, что расчетные значения звукового давления имеют отличия от измеренных значений. При расчетах использовались относительно упрощенные модели. В результате модель имеет идеальную форму распределения звукового давления и характеристик, которые не могут быть реальными. Однако модели достаточно полны для разработки ультразвуковых устройств. Расхождения между модельными и реальными данными находятся в пределах допустимой погрешности, мы видим корреляцию между моделями и реальными данными.

Как упоминалось выше, использовались проточные реакторы для активации магнетита. На рис. 57 показана принципиальная схема такого проточного ультразвукового реактора. Такой реактор можно использовать для активации реагентов и в промышленных масштабах.



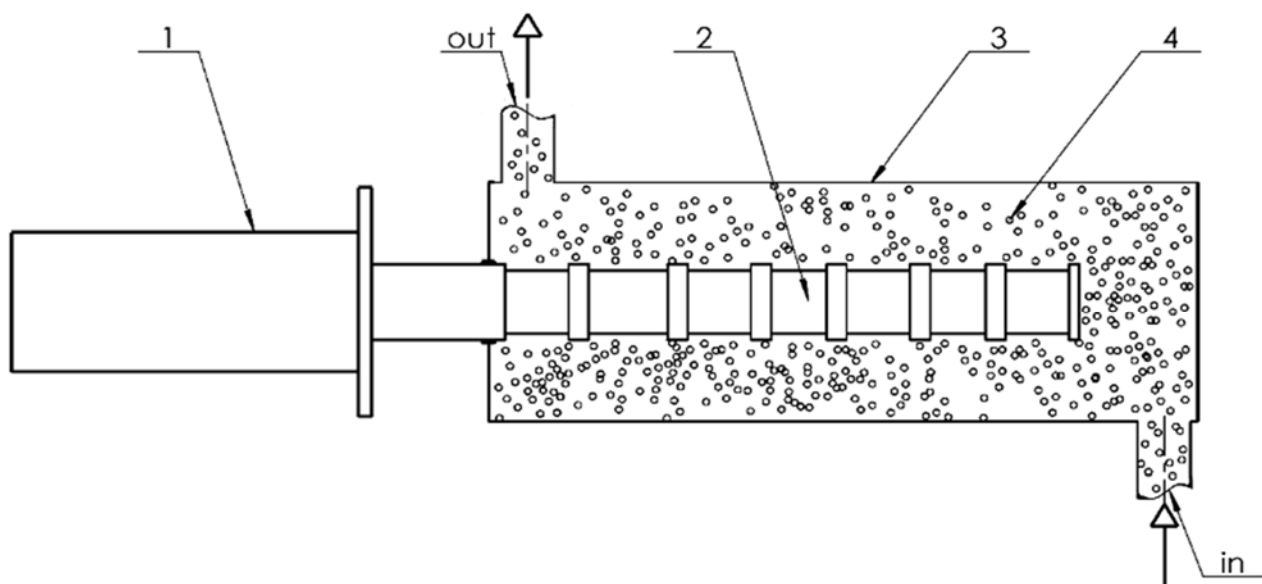


Рисунок 57 - Принципиальная схема проточного реактора: 1-ультразвуковой преобразователь, 2-волноводная система, 3-трубчатый корпус проточного реактора, 4-жидкость, подвергаемая очистке

Данные свидетельствуют о том, что эффективность проточных ультразвуковых реакторов будет зависеть, с одной стороны, от формы волновода внутри, а с другой стороны, от геометрических размеров трубы, по которой прокачивается обрабатываемая жидкость. Из приведенных выше данных можно сделать вывод, что при возможности использования в технологическом процессе проточных реакторов с диаметром меньше или равным длине волны преимущества будут иметь волноводные системы с прямоугольными выступами. Для реакторов большего диаметра лучше использовать трубчатые волноводные системы.

Так как ранее было доказано [109], что даже однократная кратковременная ультразвуковая обработка влияет на активность реагента, целью данной работы был анализ влияния типа волновода и размера реактора на результат обработки. Результаты эксперимента представлены в таблице 11.

**Таблица 11.** Степень очистки модельной эмульсии с магнетитом в зависимости от реактора и типа волновода

Волноводная система	Степень очистки в разных реакторах	
	58	
Без УЗ обработки	Малый реактор	Большой реактор
Цилиндрический	88	60
С прямоугольными впадинами	98	67
Трубчатый	94	64

Как видно из табл. 11, использование большого реактора для активации магнетита нерационально, так как конечные значения степени очистки практически равны исходным значениям. Возможной причиной является большое расстояние между поверхностью волновода и стенками реактора. Амплитуда недостаточно высока вблизи стенок реактора, чтобы разбить частицы магнетита. Таким образом, в большом проточном реакторе большинство частиц магнетита остаются относительно большими.

В результате исследования можно сделать следующий вывод: независимо от типа ультразвукового оборудования, используемого в промышленных масштабах, возможна активация конкретных коагулянтов. Однако активация в промышленных масштабах внутри большого реактора возможна только в том случае, если амплитуда давления у стенок реактора достаточна для разрушения частиц. При одной и той же мощности, и частоте ультразвука, эффективность обработки сильно зависит от конструкции реактора и выбранной технологии. Только при правильном подборе оборудования и всех технологических параметров можно снизить расход реагентов и остаточную концентрацию нефтепродуктов. Рассмотренный пример масштабного перехода процесса иллюстрирует зависимость успешности конкретного метода от выбора волновода и размера реактора. Понимание этой зависимости особенно полезно при оценке процесса, так как в случае использования неподходящего волновода или реактора перспективный метод может быть признан неэффективным.

После выбора оптимального реактора и типа волновода, был проведен эксперимент по снижению концентрации углеводородов для обеспечения дальнейшего процесса обработки сточных вод в плазме. Для этого через проточный реактор была пропущена эмульсия нефтепродуктов в воде с входной концентрацией 30 мг/л. При таких значениях плазменный реактор переставал образовывать стабильное горение в потоке жидкости. После обработки активированным в поле ультразвука магнетитом, концентрацию удалось снизить до 1,3 мг/л, что позволило осуществить дальнейший процесс очистки в плазме и сократить концентрацию до 0,02 мг/л.

Таким образом был завершён масштабный переход от лабораторной установки к опытному образцу, а выявленные недостатки полностью устранены с помощью блока предварительной обработки. Увеличение производительности с  $1 \text{ м}^3/\text{ч}$  до  $10 \text{ м}^3/\text{ч}$  не представило каких-либо затруднений, следовательно, последующее увеличение производительности до необходимых значений в конкретных технологических процессах также возможно. Использование каскадной схемы также оказалось технологически правильным решением, поскольку такой подход позволил обеспечить более высокую производительность без значительного увеличения габаритов узлов установки. Полученные данные об технологических решениях могут быть применены при дальнейших разработках проточного оборудования, основанного на методе обработки плазмой в поле кавитации.

## Заключение

Обработка воды плазмой в поле развитой кавитации в проточном реакторе является универсальным методом обеззараживания и очистки жидких стоков от органических загрязнителей. Разработанный метод позволяет проводить эффективную очистку как от микробиологических загрязнений, так и от загрязнений сложными органическими соединениями, включая содержащиеся в сточных водах антибиотики. Широкий спектр возможных комбинаций материалов и компоновок позволяет применять устройство в любых системах, где предоставляется возможным дополнить технологический процесс узлами, без необходимости серьёзных изменений в конструкции. Применение ультразвуковых колебаний для активации коагулянтов-флокулянтов, как вспомогательный процесс, обеспечивает быстрый и высокоэффективный подход к улавливанию твёрдых частиц и снижению входных концентраций загрязняющих веществ, что позволяет обеспечить бесперебойную подачу жидкости в плазму, без опасения возникновения нестабильного горения. Сам процесс плазменной обработки является комбинацией физических и химических методов обладает рядом преимуществ, таких как компактность и многозадачность. Серия экспериментов показала, что применение такого метода является эффективным решением нескольких проблем одновременно.

*В результате исследования были сформулированы следующие выводы:*

- Разработаны физико-химические основы высокопроизводительного метода очистки воды холодной плазмой в поле кавитации в ультразвуковых проточных реакторах: описан процесс возникновения электрического разряда в потоке жидкости в поле кавитации и определены зависимости эффективности горения плазмы от давления внутри рабочей камеры и расстояния между электродами. На основе полученных данных была проведена оптимизация экспериментальной установки. Теоретические оценки совпали с экспериментальными данными.
- Исследованы спектры излучения плазменного разряда в поле кавитации, возбуждаемого при использовании электродов, изготовленных из: графита, цинка, серебра, титана и латуни. Показано, что наибольшая интенсивность излучения плазмы наблюдается при электродах, изготовленных из графита и цинка
- Показано, что обработка воды плазмой в поле кавитации, приводит к образованию активных форм кислорода. Обнаружено, что после окончания обработки процесс деструкции органических соединений продолжается более 24 часов.
- На созданном прототипе реактора доказана высокая эффективность метода очистки воды с большими концентрациями бактерий *E. Coli* ( $25 \cdot 10^7$  бак/мл). В результате оптимизационных работ достигнут уровень летальности *E. Coli* > 99,99 % за 2 цикла

обработки, а трехкратная обработка практически полностью подавляет жизнедеятельность дрожжевых культур. На основе полученных данных выбран оптимальный материал для изготовления электродов - цинк.

- Доказана возможность использования плазменного разряда в поле кавитации для удаления органических загрязнений из воды, в том числе для разложения органических красителей (индигокармин, понсо-4R, бриллиантовый чёрный BN), метилового спирта, тетрациклина. При обработке 7% водного раствора метанола была достигнута эффективность очистки 80%, а лучший результат был получен при электродах из цинка и графита. При обработке водного раствора красителей с концентрацией 0.1 г/л была достигнута средняя эффективность 50% и эффективность 99% спустя 56 часов после обработки. После одного цикла обработки водного раствора тетрациклина с концентрацией 40 мг/л была достигнута эффективность очистки 40% и 58% через 24 часа после обработки. Доказано, что добавление оксида церия в качестве катализатора позволило увеличить эффективность очистки после первого цикла на 35%.
- Решена проблема масштабного перехода и изготовлен опытный образец промышленного оборудования производительностью 10 м<sup>3</sup>/час, при этом эффективность процессов очистки соответствует эффективности достигнутой на лабораторной установке.
- Технология ультразвуковой активации реагентов была успешно интегрирована в опытный образец с целью предварительной очистки вод до достижения концентраций загрязняющих веществ, при которой применение метода холодной плазмы в поле кавитации энергетически оправдано.
- Установлено, что ультразвуковая обработка магнетита на стадии предварительной очистки трубчатыми и каскадными волноводными системами повышает эффективность очистки на 6-10% больше, чем при использовании волноводных систем стержневого (цилиндрического) типа. Было показано, что ультразвуковая стимуляция с использованием таких систем позволяет снизить количество магнетита, сократить время обработки и увеличить степень очистки на 69%.

## Список литературы

1. J. S. Zogorski, J. M. Carter, T. Ivahnenko, W. W. Lapham, M. J. Moran, B. L. Rowe, P. J. Squillace, and P. L. Toccalino, "Volatile organic compounds in the nation's ground water and drinking water supply wells," U.S. Geological Survey, Reston, VA, U.S. Geological Survey Rep. Circular 1292, 2006.
2. "СанПиН 2.1.5.980-00. 2.1.5. Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. Санитарные правила и нормы" (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 22.06.2000) (с изм. от 04.02.2011, с изм. от 25.09.2014).
3. С. Л. Калачев, М. А. Николаева. Проблемы питьевого водоснабжения. Пиво и напитки безалкогол. и алкогол., соки, вино. - 2013. - № 5. - С. 40-44 . - ISSN 2072-9650
4. Мареев, И. А. Качество питьевой воды как глобальная экологическая проблема. Молодой ученый. — 2020. — № 50 (340). — С. 402-403.
5. Е. А. Пичугин, Т. А. Мещурова, М. В. Черепанов. Технологические показатели сбросов загрязняющих веществ в водный объект при переходе на наилучшие доступные технологии. Безопасность техногенных и природных систем, №4, 2017, стр. 85-119
6. Семашко, А. Г. Роль водоочистки и водоподготовки в обеспечении населения России экологически безопасной питьевой водой. Молодой ученый. — 2017. — № 2 (136). — С. 193-197
7. Сафронов М.А. Исследование технологии реагентной обработки поверхностных природных вод смешанным минеральным коагулянтом. Инженерный вестник Дона. №1 (52), 2019 С. 117
8. Гарапшин Д.Д., Федоров Г.Ю. Очистка сточных вод с использованием биологических фильтров. Вестник магистратуры. 1, №1(52), 2016.
9. Кочемировский В. А., Сафонов С. В., Тумкин И.И., Балова И. А., Тверьянович Ю. С. Влияние пав на процессы лазерного осаждения меди из растворов. Вестник Санкт-Петербургского университета. физика и химия. №2, 2012, с. 77-83
10. Надршин В. В. Методы отстаивания и осаждения в очистке сточных и природных вод. Вестник Иркутского государственного технического университета, №4(28), 2006, с. 67-70
11. Миташова Н.И., Грибач Е.А., Назарова Е.А., Волков В.А., Смирнова В.А. Очистка сточных вод, содержащих пав, и их повторное использование
12. Вертинский А.П. Современные методы очистки сточных вод: особенности применения и проблематика. Инновации и инвестиции, №1, 2019, стр 175-182, ISSN: 2307-180X
13. Муллакаев М. С. Ультразвуковая интенсификация технологических процессов добычи и переработки нефти, очистки нефтезагрязненных вод и грунтов : автореферат дис. ... доктора технических наук : 03.02.08 / Муллакаев Марат Салаватович; [Место защиты: Моск. гос. ун-т инженер. экологии]. - Москва, 2011. - 32 с.

14. Киенко Л. А., Саматова Л. А., Воронова О. В. Влияние ультразвуковой обработки пульпы на селективность флотации при обогащении карбонатно-флюоритовых руд. ГИАБ. 2013. №4.
15. Соложенкин П. М. Механизм гальванохимической очистки сточных вод от токсичных загрязнений. ГИАБ. 2005. №2.
16. Курдюмов В. И., Твердунов П. С. Лабораторные исследования процесса обработки воды ультрафиолетовым излучением. Вестник Ульяновской ГСХА. 2013. №1 (21).
17. Использование электрохимической деструкции для обезвреживания сточных вод лечебных учреждений. Восточно-европейский журнал передовых технологий, 4, №10(70), 2014, стр. 18-21 ISSN: 1729-3774.
18. Фаизов А.А., Ягафарова Г.Г., Курова Е.С., Ягафарова Д.И., Хусаинов М.А., Миниغازимов Н.С. Комплексный метод очистки сточных вод нефтехимических предприятий // Вестник Казанского технологического университета. 2017. №14А7 Laroussi M. Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma. *IEEE Trans Plasma Sci.* (1996) 24:1188–91. doi: 10.1109/27.533129
19. Мартусевич А.К., Краснова С.Ю., Костров А.В. Холодная плазма как биорегулятор: биофизические и физиологические аспекты. Биорадикалы и антиоксиданты. 2018. №3.
20. Kelly-Wintenberg K, Montie TC, Brickman C, Roth JR, Carr AK, Sorge K, et al. Room temperature sterilization of surfaces and fabrics with a one atmosphere uniform glow discharge plasma. *J Indust Microbiol Biotechnol.* (1998) 20:69–74. doi: 10.1038/sj.jim.2900482
21. Laroussi M, Alexeff I, Kang W. Biological decontamination by non-thermal plasmas. *IEEE Trans Plasma Sci.* (2000) 28:184–8. doi: 10.1109/27.842899
22. Laroussi M. Non-Thermal decontamination of biological media by atmospheric pressure plasmas: review, analysis, and prospects. *IEEE Trans Plasma Sci.* (2002) 30:1409–15. doi: 10.1109/TPS.2002.804220
23. СИЗЫХ М.Р., БАТОЕВА А.А. Перспективы использования высокочастотного ультразвука в технологиях очистки подземных вод от соединений железа. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 7-1, 2017, 64-68
24. Мещеряков С., Гонопольский А., Муллакаев М., Половков С., Николаева А. Реагентно-ультразвуковая интенсификация процесса седиментации поверхностных стоков на нефтеперекачивающих станциях. Экология и промышленность России. 2018;22(2):8-12. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-2-8-12>
- 25.. Никифоров, Л.Л. Перспективы создания модульной установки для очистки производственных сточных вод / Л.Л. Никифоров, М.И. Ермолаев // Продукты XXI века. Технология. Качество. Безопасность: тезисы докладов Международной конференции. – М.: ВНИИМП, 1998. – С. 172–173.

26. Сметанин В. И., Власов В. А. Обустройство городских водных объектов. Природообустройство. №2, 2009
27. Замалиева А.Т., Зиганшин М.Г., Потапова Л.И. Об эффективности существующих методов циклонной фильтрации при осаждения мелкодисперсных частиц классов PM10, PM2,5 // Известия КазГАСУ. 2017. №4 (42).
28. Вовк А. В., Дикарев В. А. Фильтрация и отложение твердых частиц. Радиоэлектроника и информатика. 2010. №2.
29. Л. И. Алферова, В. В. Дзюбо, Технологии очистки воды. Сантехника. №1, 2013
30. Пуляевский А. М., Литвинцев В. С., Мамаев Ю. А. Фильтрация воды в многослойных пластах техногенных россыпей. ГИАБ. 2004. №2.).
31. TheHistoryofDrinkingWaterTreatment, Feb. 2000. EPA-816-F-00-006
32. Муллина Э.Р. Химические аспекты процесса хлорирования воды. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, №12(4), 2016, 609-613.
33. Макотрина Л.В., Зверькова А.С. Влияние обеззараживания питьевой воды хлором на здоровье человека. Известиявузов. инвестиции. строительство. Недвижимость, 1(1), 2011, 87-95, ISSN: 2227-2917
34. S. Suarez, M. Carballa, F. Omil, and J. M. Lema, "How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban waste waters," Rev. Environ. Sci. Biotechnol., vol. 7, pp. 125–128, 2008.
35. Organic compounds Assessed in Chattahoochee River Water Used forPublic Supply near Atlanta, Georgia, 2004-05, U.S. Geological Survey, Fact Sheet 2011-3062, Jun. 2011.
36. Проблема загрязнения сточных вод антибиотиками. Управление качеством. №8: 2021, 54-59
37. Усенко Д.В. Влияние антибиотиков и пробиотиков на микробиом желудочно-кишечного тракта. Медицинский Совет. 2016;(16):98-102. <https://doi.org/10.21518/2079-701X-2016-16-98-102>
38. Koppmann, Ralf, ed. (2007). Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. doi:10.1002/9780470988657. ISBN 9780470988657.
39. Stefan Reimann; Alastair C. Lewis (2007). "Anthropogenic VOCs". In Koppmann, Ralf (ed.). Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. doi:10.1002/9780470988657. ISBN 9780470988657.
40. J. Kesselmeier; M. Staudt (1999). "Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology". Journal of Atmospheric Chemistry. 33 (1): 23–88. Bibcode:1999JAtC...33...23K. doi:10.1023/A:1006127516791. S2CID 94021819.
41. Морозова М.К. Исследование способа обеззараживания сточных вод с помощью озона. Вестник государственного университета морского и речного флота им. адмирала С. О. Макарова, №3, 2011.



42. Костюченко С. В., Ткачев А. А., Фроликова Т. Н. Уф-технологии для обеззараживания воды, воздуха и поверхностей: принципы и возможности. *Эпидемиология и вакцинопрофилактика*. 19, №5, 2020, 112-119, ISSN: 2073-3046 eISSN: 2619-0494.
43. Хейфец Л.И., Розенберг М.М., Брун Е.Б. Проблемы изучения кинетики озонирования в барботажных реакторах. *Журнал физической химии*. 66, №4, 1992
44. А. В. Жаров. Особенности применения технологий очистки и обеззараживания воды в бассейнах. *Сантехника*. №1, 2013
45. P. C. Vandevivere, R. Bianchi, and W. Verstraete, "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 72, no. 4, pp. 289–302, Aug. 1998.
46. E. Klimiuk, K. Kabardo, Z. Gusiatin, and U. Filipkowska, "The adsorption of reactive dyes from mixtures containing surfactants onto chitin," *Polish J. Environ. Studies*, vol. 14, no. 6, pp. 771–780, 2005.
47. Y. C. Wong, Y. S. Szeto, W. H. Cheung, and G. McKay, "Pseudo-firstorder kinetic studies of the sorption of acid dyes onto chitosan," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, no. 3, pp. 1633–1645, May 2004.
48. Выбор метода очистки промышленных стоков в зависимости от видов загрязнений *Сантехника*. №4, 2020
49. Красногорская Н.Н., Фащевская Т.Б. Расчет разбавления в водотоках загрязняющих веществ, содержащихся в сбросах промышленных предприятий (учебное пособие) // *Международный журнал экспериментального образования*. – 2010. – № 3. – С. 22-23;
50. Саканская-грицай Е. И. Проблемы и перспективы совершенствования водоподготовки // *ТТПС*. 2014. №3 (29).
51. Шалимов Ю.Н., Руссу А.В., Епифанов А.В., Епифанов В.Д., Лутовац М., Бабкин В.Ф., Евсеев Е.П. *Микробиология сточных вод очистных сооружений. Современные технологии обеспечения гражданской обороны и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций*. 2016. №1 (7).
52. Жамская Н. Н., Иголкина Л. А., Кучеренко Л. В., Шапкин Н. П. Экологические проблемы очистки промышленных сточных вод // *Вестник КамчатГТУ*. 2003. №2.
53. W. H. Glaze, J.-W. Kang, and D. H. Chaplin, "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 9, no. 4, pp. 335–352, 1987.
54. R. Munter, "Advanced oxidation processes—Current status and prospects," *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, vol. 50, no. 2, pp. 59–80, Jun. 2001.
55. J. H. Carey, "An introduction to AOP for destruction of organics in wastewater," *Water Poll. Res. J. Can.*, vol. 27, no. 1, pp. 1–21, 1992.

56. J. J. Pignatello, E. Oliveros, and A. MacKay, "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry," *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 1, pp. 1–84, Jan./Feb. 2006.
57. I. Oller, S. Malato, and J. A. Sanchez-Perez, "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 409, pp. 4141–4146, 2009.
58. M. Mohajerani, M. Mehrvar, and F. Ein-Mozaffari, "An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment," *Int. J. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 120–146, 2009.
59. C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poulios, and D. Mantzavinos, "Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 83, no. 6, pp. 769–776, Jun. 2008.
60. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O<sup>-</sup>) in aqueous solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no. 2, pp. 513–886, Apr. 1988.
61. Кошелева М. К., Кереметин П. П., Пичугин А. В., Солдатова Н. А. Использование ультразвука для очистки сточных вод текстильных предприятий // *Успехи в химии и химической технологии*. 2008. №2 (82). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-ultrazvuka-dlya-ochistki-stochnyh-vod-tekstilnyh-predpriyatiy> (дата обращения: 06.09.2022).
62. W. H. Glaze, J.-W. Kang, and D. H. Chaplin, "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 9, no. 4, pp. 335–352, 1987.
63. A. Hickling and M. D. Ingram, "Glow-discharge electrolysis," *J. Electroanal. Chemistry*, vol. 8, no. 1, pp. 65–81, Jul. 1964.
64. X. Jin, H. Bai, F. Wang, X. Wang, X. Wang, and H. Ren, "Plasma degradation of acid orange seven with contact glow discharge electrolysis," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 39, no. 4, pp. 1099–1103, Apr. 2011.
65. V. I. Grinevich, E. Y. Kvitkova, N. A. Plastinina, and V. V. Rybkin, "Application of dielectric barrier discharge for waste water purification," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 31, no. 4, pp. 573–583, Aug. 2011.
66. A. M. Anpilov, E. M. Barkhudarov, Y. B. Bark, Y. V. Zadiraka, M. Christofi, Y. N. Kozlov, I. A. Kossyi, V. A. Kop'ev, V. P. Silakov, M. I. Taktakishvili, and S. M. Temchin, "Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 34, no. 6, pp. 993–999, Mar. 2001.
67. B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann, and J.-S. Chang, "Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 3, pp. 882–905, 2006.

68. M. A. Malik, "Water purification by plasmas: Which reactors are most energy efficient?" *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 30, no. 1, pp. 21–31, Feb. 2010.
69. T. H. Dang, A. Denat, O. Lesaint, and G. Teissedre, "Pulsed electrical discharges in water for removal of organic pollutants: A comparative study," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 2, p. 22 818, Aug. 2009.
70. P. C. Vandeivere, R. Bianchi, and W. Verstraete, "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 72, no. 4, pp. 289–302, Aug. 1998.
71. A. K. Sharma, G. B. Josephson, D. M. Camaioni, and S. C. Goheen, "Destruction of pentachlorophenol using glow discharge plasma process," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, pp. 2267–2272, 2000
72. J. Foster, B.S. Sommers, S. Nowak Gucker, I.M. Blankson, G. Adamovsky «Perspectives on the Interaction of Plasmas With Liquid Water for Water Purification», *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, VOL. 40, NO. 5, MAY 2012
73. M. Dors, E. Metel, J. Mizeraczyk, and E. Marott, "Pulsed corona discharge in water for coli bacteria inactivation," in *Proc. IEEE Int. Conf. Dielectr. Liquids*, Jun. 30–Jul., 3, 2008, pp. 1–3.
74. J. E. Foster, B. Weatherford, E. Gillman, and B. Yee, "Underwater operation of a DBD plasma jet," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, no. 2, p. 025001, Apr. 2010.
75. J. Foster, B. Sommers, B. Weatherford, B. Yee, and M. Gupta, "Characterization of the evolution of underwater DBD plasma jet," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, no. 3, p. 034018, Jun. 2011.
76. N. Y. Babaeva and M. J. Kushner, "Effect of inhomogeneities on streamer propagation: II. Streamer dynamics in high pressure humid air with bubbles," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, no. 3, p. 035010, Aug. 2009.
77. H. Aoki, K. Katsuhisa, and S. Hamaguchi, "Plasma generation inside externally supplied Ar bubbles in water," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 17, no. 2, p. 025006, May 2008.
78. Константинов Б. П. Гидродинамическое звукообразование и распространение звука в ограниченной среде. Л., 1974; Ультразвук. М., 1979.
79. С.Г. Некрасов, В.Ф. Тележкин, «Гидродинамический излучатель», патент РФ №2063562, 1996
80. J. Zielonka, J.D. Lambeth, B. Kalyanaraman, On the use of L-012, a luminol-based chemiluminescent probe, for detecting superoxide and identifying inhibitors of NADPH oxidase: a reevaluation, *Free radical biology & medicine* 65 (2013) 1310-1314.
81. Л.В. Лавреньева, С.М. Авдеев, Э.А. Соснин, К.Ю. Величевская. «Бактерицидное действие ультрафиолетового излучения эксимерных и эксиплексных ламп на чистые культуры микроорганизмов», *Вестник Томского государственного университета. Биология* 2008.

82. Г.Н. Зверева, И.В. Алексеев, «Исследование разложения воды вакуумным ультрафиолетовым излучением», ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ, 2010, том 108, № 6, с. 963-970
83. Шабает Р.Б., Камбарова С.Т., «Ультразвук в медицине», Сборник статей Международной научно-практической конференции. В 4-х частях. 2017. С. 9-11.
84. Голямина И.П. «Ультразвук. Маленькая энциклопедия», М.: Советская энциклопедия, 1979.
85. Аверина Ю.М., Моисеева Н.А., Ныркоу Н. П., Шувалов Д. А., Курбатов А. Ю. Свойства и эффекты кавитации. Успехи в химии и химической технологии. 2018. №14 (210).
86. Акуличев. Исследование Элементарной Кавитационной области. — «Акустический журнал», 1968, т. XIV, вып. 3, с. 337—343.
87. Федюшко Ю. М., Федюшко М. П. Экологический характер энергии ультразвуковых волн технологических процессов. Вестник аграрной науки Дона. 2013. №4 (24)
- 88 Жарова В.Д. Применение ультразвуковых технологий при очистке изделий. Science Time. 2019. №12 (72).
89. Хмелев В. Н., Савин И. И. Повышение эффективности ультразвукового воздействия на обрабатываемые среды за счет оптимизации электрического согласования в ультразвуковом технологическом аппарате. Техническая акустика. 2005. №5.
90. Качалова Г. С. Коагуляционно-сорбционная очистка сточных вод. Вода и экология: проблемы и решения. 2019. №2 (78).
91. Золотов А. В., Лисовский В. А., Багреева И. С., Слепова Е. В., Ефременко Р. А. Флотация и её применение для очистки сточных вод. Science Time. 2016. №12 (36).
92. Шачнева Е. Ю Применение флокулянтов серии ак-631 для флокуляционной очистки сточных вод промышленных предприятий. Вода и экология: проблемы и решения. 2017. №4 (72).
93. F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, J. of Environmental Management, 92(3) (2011) 407 - 418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- 94.N. Biswas, G. Lazarescu, Removal of oil from emulsions using electrocoagulation, Int. J. of Environmental Studies, 38(1) (1991) 65-75. <https://doi.org/10.1080/00207239108710650>
95. P. Canizares, F. Martinez, C. Jimenez, C. Saez, M. A. Rodrigo, Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions, J. of Hazardous Materials, 151(1) (2008) 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.043>
96. M. M. Emamjomeh, M. Sivakumar, Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, J. of Environmental Management, 90(5) (2009) 1663-1679. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011>
97. R. Chand, N. H. Ince, P. R. Gogate, D. H. Bremner, Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals, Separation and purification, 67 (2009) 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.03.035>

98. D. H. Bremner, A. E. Burgess, D. Houllémare, K.-C. Namkung, Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide, *Appl. Catalysis B: Environmental*, 63 (2006) 15-19. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.005>
99. A. G. Chakinala, D. H. Bremner, P. R. Gogate, K.-C. Namkung, A. E. Burgess, Multivariate analysis of phenol mineralisation by combined hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing, *Appl. Catalysis B: Environmental*, 78 (2008) 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.08.012>
100. V. Abramov, A. Abramova, P. Keremetin, M. Mullakaev, G. Vexler, T. J Mason., Ultrasonically improved galvanochemical technology for remediation of industrial wastewater, *Sonochemistry , Ultrason. Sonochem.*, (2014), 21, 812-818. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.08.013>
101. P. R. Gogate, V. S. Sutkar, A. B. Pandit, Sonochemical reactors, Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems, *Chemical Engineering & Processing* 166 (2011) 1066-1082. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.069>
102. Макаров В. М., Калаева С. З. К., Маркелова Н. Л., Королева Е. А. Получение магнетитсодержащих композиций для очистки сточных вод // *Известия ТулГУ. Науки о Земле*. 2021. №2.
103. A.D. Smirnov, N.E. Kruchinina, I.V. Burbaeva, N.A. Timasheva, Aluminum-containing coagulants for purification of surface water (in Russian). *Ekol. Prom-st. Ross.*, 8, 4 (2005).
104. M. G. Gordienko, N.E. Kruchinina, E. N. Kusun, A. A. Voinovskii, Optimization of the process of preparation of alumina flocculant - coagulant for its use in water purification (in Russian). *Safety in the technosphere*, 6 (2012) 21-25.
105. W.E. Walles, Role of flocculant molecular weight in the coagulation of suspensions, *J. Coll. Interface Sci.* 27(4) (1968) 797-803. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90113-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90113-6)
106. Ch.R.O'Melia, W. Stumm, Aggregation of silica dispersions by iron(III), *J. Coll. Interface Sci.* 23(3) (1967) 437-447. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(67\)90186-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(67)90186-5)
107. V. O. Abramov, A. V. Abramova., V. M. Bayazitov, N. E. Kruchinina, T. D. Gutul, A. S. Sidorenko, Use of ultrasound for stabilization of nanodispersed structure of aluminosilicic reagents for wastewater treatment, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 19(2) (2018) 638-645.
108. O. Abramov, *High-Intensity Ultrasonics. Theory And Industrial Applications*, Gordon and Breach Science Publishers, 1998, p. 150.
109. N. Kurchinina, Silicon-aluminum flocculants - coagulants in the processes of water treatment and water purification (in Russian), 2007, doctoral dissertation

## **РАБОТЫ ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Статьи в журналах, входящих в международные системы цитирования Web of Science и Scopus**

1. Abramov V.O., Abramova (Kamler) A.V., Nikonov R.V., Ivanov V.K., Cravotto G., Fedulov I.S. Flow-mode water treatment under simultaneous hydrodynamic cavitation and plasma. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2021. Т. 70. С. 105323.
2. Abramova (Kamler) A., Abramov V., Bayazitov V., Nikonov R., Fedulov I., Stevanato L., Cravotto G. Ultrasound-assisted cold pasteurization in liquid or sc-CO<sub>2</sub>. *Processes*. 2021. Т. 9. № 8.
3. Abramova (Kamler) A.V., Abramov V.O., Fedulov I.S., Baranchikov A.E., Kozlov D.A., Veselova V.O., Kameneva S.V., Ivanov V.K., Cravotto G. Strong antibacterial properties of cotton fabrics coated with ceria nanoparticles under high-power ultrasound. *Nanomaterials*. 2021. Т. 11. № 10.
4. Abramova (Kamler) A.V., Bayazitov V.M., Fedulov I.S., Nikonov R.V., Sister V.G., Cravotto G. Influence of acoustic oscillations on continuous-flow water disinfection. *Processes*. 2020. Т. 8. № 10. С. 1-7.
5. Abramov V.O., Abramova (Kamler) A.V., Bayazitov V.M., Nikonov R.V., Voitov Y.I., Fedulov I.S. The peculiarities of ultrasonic equipment design for stabilization of dispersed structures of aluminosilicic reagents for wastewater treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020. Т. 64. С. 105041.
6. Abramov V.O., Abramova (Kamler) A.V., Bayazitov V.M., Kameneva S.V., Veselova V.O., Kozlov D.A., Sozarukova M., Baranchikov A.E., Fedulov I.S., Nikonov R.B., Fast Degradation of Tetracycline and Ciprofloxacin in Municipal Water under Hydrodynamic Cavitation/Plasma with CeO<sub>2</sub> Nanocatalyst. *Processes* 2022, 10(10), 2063
7. Karabassov T, Vasenko A.S, Bayazitov V.M, Golubov A.A, Fedulov I.S, Abramova (Kamler) A.V. Electrical Discharge in a Cavitating Liquid under an Ultrasound Field. *J Phys Chem Lett*. 2023 Dec 14;14(49):10880-10885. doi: 10.1021/acs.jpcclett.3c02778. Epub 2023 Nov 30. PMID: 38032839; PMCID: PMC10726387.

### **Статьи в журналах, рекомендованных ВАК**

8. Камлер А. В., Баязитов В. М., Федулов И. С., Созарукова М. М., Никонов Р. В., Михалев Е. С. Изменение окислительно-восстановительного потенциала воды в проточном плазменном реакторе в поле кавитации и генерация активных форм кислорода, *Химическая технология* 2024, 8 (25), 312.

### **Статьи, опубликованные в материалах научных конференций**

9. Федулов И.С., Систер В.Г., Абрамов В.О., Абрамова (Камлер) А.В., Никонов Р.В., Баязитов В.М. Влияние акустических колебаний на процесс образования холодной плазмы в проточных реакторах. В сборнике: *Техническая акустика: разработки, проблемы, перспективы. Материалы международной научной конференции. Витебск, 2021. С. 13-15.*

10. И.С. Федулов, В.О. Абрамов, А.В. Абрамова (Камлер), Р.В. Никонов. Разработка проточного реактора холодной плазмы в поле кавитации. Научные исследования 2022. Сборник статей III Международной научно-практической конференции. Пенза, 2022
11. И.С. Федулов, В.О. Абрамов, А.В. Абрамова (Камлер), Р.В. Никонов. Оптимизация условий горения проточной холодной плазмы в поле кавитации. Современные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации. Сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. Пенза, 2022
12. И.С. Федулов, В.О. Абрамов, А.В. Абрамова (Камлер), Р.В. Никонов. Катализ и интенсификация процесса горения проточной холодной плазмы в поле кавитации. Актуальные вопросы современной науки. Сборник статей III Международной научно-практической конференции. Пенза, 2022

#### **Тезисы докладов на научных конференциях**

13. A.V. Abramova (Kamler), V.O. Abramov, V.M. Bayazitov , R.V. Nikonov, I.S. Fedulov, A. A. Golubov, T. Karabassov, A.S. Vasenko, G. Cravotto. A new method for water purification: an electric discharge in cavitating liquid. ESS-JSS-AOSS 1st JOINT SONOCHEMISTRY CONFERENCE, Japan, November 2021

#### **Патенты**

14. А.Г. Антипенко, А.В. Абрамова (Камлер), И.С. Федулов. Устройство для плазмохимической очистки стоков от микробиологических загрязнений. Патент РФ № RU 211306 U1