

УДК 537.924

## КОНСТРУКЦИЯ РЕАКТОРА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2020 г. Е. С. Бобкова\*

*Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет)  
им. И.М. Губкина, Москва, Россия*

*\*e-mail: lenabobkova777@gmail.com*

Поступила в редакцию 11.12.2018 г.

После доработки 18.01.2019 г.

Принята к публикации 08.02.2019 г.

Рассматривается конструкция установки диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления для очистки воды от органических загрязнений. Приводится конструкция реактора, последовательность расчета основных физических параметров барьерного разряда в кислороде и методика определения химического состава водного раствора, содержащего органический загрязнитель (на примере формальдегида).

*Ключевые слова:* диэлектрический барьерный разряд, обработка растворов, деструкция органических соединений, плазменные технологии очистки воды, разряд, плазмохимические реакторы

**DOI:** 10.31857/S0040357120020013

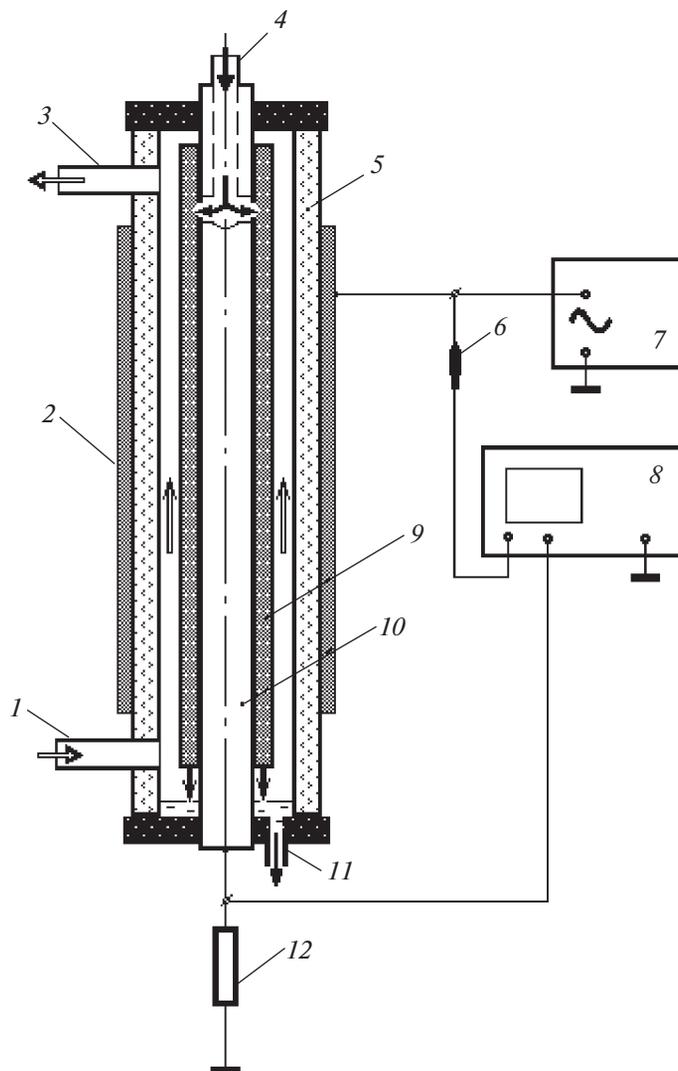
### ВВЕДЕНИЕ

Большое количество работ, определяющих приоритетные направления инженерных научных исследований, связаны с созданием и реализацией новых ресурсосберегающих экологически безопасных производств. Разработка и применение современных технологий и методов моделирования для проектирования химико-технологических процессов необходимы для обеспечения безопасности и охраны окружающей среды [1]. Исследования возможности применения неравновесной плазмы атмосферного давления, создаваемой с помощью газовых разрядов в водных растворах, подчеркивают увеличивающийся интерес к данной области. Одна из причин этого заключается в новых возможностях, которые открывают эти разряды для практического использования. Одним из перспективных направлений использования разрядов в жидкостях является их применение для деструкции органических загрязнений, содержащихся в сточных водах. Рациональная организация таких технологий невозможна без знания кинетики и механизмов процессов, приводящих к образованию химически активных частиц, как в самой плазме, так и в растворе, находящемся в контакте с ней [2]. Интерес для разработки процессов снижения химического загрязнения природных вод заключается в возможности использования безреагентной деструкции [3] органических соединений в жидкой фазе в условиях

неравновесной плазмы. Недостаточность сведений по этому вопросу определяет цели и задачи данной работы.

Наиболее распространенным в лабораторной и технической практике способом генерации состояния плазмы является газовый разряд – прохождение тока через среду под действием высокого внешнего напряжения. Для обработки водных растворов используют исключительно разряды атмосферного давления. Зона разряда (плазмы) непосредственно контактирует с обрабатываемым раствором. Первичным процессом, определяющим существование плазмы, является ионизация молекул или атомов плазмообразующего газа ударами электронов, ускоренных под действием внешнего электрического поля. Гибель заряженных частиц происходит как путем их диффузии к границам разрядной зоны (раствор), так и при совместной рекомбинации электронов и положительных ионов в объеме плазмы [4].

В настоящее время для воздействия на водные растворы разработано несколько типов плазмохимических реакторов, которые отличаются как видом разряда, так и конструкцией, например: разряд постоянного тока над поверхностью раствора [5], разряд скользящей дуги [6], разряд импульсной стримерной короны над раствором и в растворе [7], диэлектрический барьерный разряд (ДБР) [8], контактный тлеющий разряд [9], дифрагменный и капиллярный разряды [10].



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки ДБР: 1, 3 – вход и выход плазмообразующего газа ( $O_2$ ); 2 – внешний электрод (фольга); 4, 11 – вход и выход водного раствора; 5 – диэлектрический барьер из пирекса  $r_{внут} = 9$  мм,  $r_{внеш} = 11$  мм; 6 – высоковольтный зонд; 7 – источник высокого напряжения; 8 – двухканальный цифровой осциллограф; 9 – пористый гидрофильный материал толщиной 1 мм; 10 – внутренний электрод  $r_3 = 4$  мм; 12 – резистор (100 Ом).

### АНАЛИЗ УСТАНОВКИ ДБР ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Водные растворы органических веществ (фенола, формальдегида, карбоновых кислот) подвергали плазменному воздействию в проточном реакторе диэлектрического барьерного разряда.

**Описание установки.** В экспериментах использовали установку, изображенную на рис. 1.

Разряд создавался в реакторе коаксиального типа длиной активной зоны 12 см путем приложения высокого напряжения (до 20 кВ) промышленной частоты (50 Гц). Полное падение напряжения измерялось высоковольтным зондом (2000 : 1), а разрядный ток определялся по падению напряжения на резисторе (100 Ом), включенным между внешним

электродом и землей. Обе волновые формы регистрировались цифровым двухканальным осциллографом GW Instek GDS-2052 (Тайвань). Внутренний электрод из алюминиевого сплава был покрыт гидрофильной пористой тканью толщиной ~1 мм, по которой в пленочном режиме стекал обрабатываемый раствор. Объемный расход раствора регулировался, а его время контакта ( $\tau_k$ ) с зоной разряда изменялось примерно от 2 до 12 с. Величина  $\tau_k$  рассчитывалась по соотношению

$$\tau_k = \frac{\pi DhL}{Q},$$

где  $D$  – диаметр покрытия из ткани,  $h$  – толщина пленки раствора,  $Q$  – объемный расход раствора.

Толщина пленки раствора определялась по выражению, справедливому для ламинарного потока в поле силы тяжести [11]

$$h = \left( \frac{3\nu Q}{g \pi D} \right)^{1/3},$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость,  $g$  – гравитационная постоянная.

Кинематическая вязкость воды может быть рассчитана по соотношению

$$\nu(T) = \frac{1.78 \times 10^{-6}}{1 + 0.0337(T - 273) + 0.000221(T - 273)^2}.$$

Плазмообразующим газом был технический кислород (99.8%), расход которого составлял 3.4 см<sup>3</sup>/с. После достижения стационарного состояния пробы раствора, обработанного разрядом, подвергались химическому анализу.

**Моделирование процессов, протекающих в жидкой фазе ДБР.** Поле концентраций  $i$ -го компонента в стационарном цилиндрически-симметричном потоке описывается системой уравнений

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[ D_i \frac{\partial n_i}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r D_i \frac{\partial n_i}{\partial r} \right] - \frac{\partial}{\partial z} (V n_i) + \sum_k W_{ko}^i - \sum_m W_{mr}^i = 0, \quad (1)$$

где суммирование для  $i$ -го компонента ведется по  $k$  – процессам образования и  $m$  – процессам гибели,  $n_i$  – концентрация  $i$ -го компонента,  $D_i$  – его коэффициент диффузии,  $r$  – текущий радиус,  $z$  – продольная координата вдоль разряда,  $V$  – скорость потока жидкости, см/с,  $W_{ko}^i$  – скорость образования  $i$ -го компонента в  $k$ -й реакции,  $W_{mr}^i$  – скорость гибели  $i$ -го компонента в  $m$ -й реакции.

Оценим порядки величин слагаемых в (1). Первый член дает характерное время диффузии в продольном направлении  $\tau_D \approx L^2/D_i$ . Типичные значения коэффициентов диффузии ( $D$ ) органических соединений в воде составляют  $\sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с [12]. При длине зоны разряда  $L = 12$  см это дает  $\tau_D = 10^5$  с. Максимальное время контакта раствора с зоной разряда (3-й член)  $\tau_k \approx L/V = 12$  с. Следовательно, член, описывающий диффузию в продольном направлении, пренебрежимо мал по сравнению с членом, описывающим конвективный перенос. Характерное время диффузии в радиальном направлении (2-й член) равен  $\tau_{Dr} \approx h^2/D$ , что дает при типичной толщине слоя раствора  $h \approx 1.6 \times 10^{-3}$  см время  $\tau_{Dr} \approx 1.6$  с. Поэтому диффузия должна выровнять концентрации по слою раствора.

Поскольку экспериментально измеряются средние по сечению слоя раствора концентрации, усредним (1) по сечению слоя раствора:

$$\begin{aligned} \bar{W} &= \frac{1}{\pi(r_2^2 - r_1^2)} \int_{r_1}^{r_2} \int_0^{2\pi} W_i r dr d\varphi = \\ &= \frac{2\pi}{\pi(r_2^2 - r_1^2)} W_i \frac{r^2}{2} \Big|_{r_1}^{r_2} = W_i, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{1}{\pi(r_2^2 - r_1^2)} \int_{r_1}^{r_2} \int_0^{2\pi} \frac{\partial}{\partial z} (V n_i) r dr d\varphi = V \frac{dn_i}{dz}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi(r_2^2 - r_1^2)} \int_{r_1}^{r_2} \int_0^{2\pi} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D \frac{\partial n_i}{\partial r} \right) r dr d\varphi = \\ = \frac{2D}{(r_2^2 - r_1^2)} \left[ r_2 \frac{dn_i}{dr} \Big|_{r_2} - r_1 \frac{dn_i}{dr} \Big|_{r_1} \right], \end{aligned} \quad (4)$$

где  $r_2 = 5$  мм и  $r_1 = 4$  мм – наружный и внутренний радиусы слоя раствора.

Слагаемое (4) описывает потоки частиц данного сорта, выходящие через границы слоя раствора. Эти потоки могут быть записаны в виде

$$-D \frac{dn_i}{dr} \Big|_{r_2} = \frac{1}{4} V \gamma n_i \Big|_{r_2}$$

и

$$-D \frac{dn_i}{dr} \Big|_{r_1} = \frac{1}{4} V \gamma n_i \Big|_{r_1}.$$

В этих выражениях  $\frac{1}{4} V \gamma$  – тепловой поток на соответствующей границе,  $V = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  – средняя тепловая скорость молекул,  $\gamma$  – вероятность перехода в другую фазу,  $n|_{r_2}$  и  $n|_{r_1}$  – концентрации в растворе на расстоянии длины свободного пробега от границ. Поскольку профиль концентраций почти плоский, то концентрации на границе практически равны объемным. С учетом этих соотношений (4) запишется как

$$\frac{V}{2(r_2^2 - r_1^2)} (r_1 \gamma_1 - r_2 \gamma_2) n.$$

В этом выражении величина, стоящая в скобках, есть эффективная константа скорости (частота), т.е. процессы массообмена можно формально описывать как реакцию 1-го кинетического порядка.

Таким образом, для стационарных условий система (1) запишется как

$$V \frac{dn_i}{dz} = \sum_k \bar{W}_{ko}^i - \sum_m \bar{W}_{mr}^i. \quad (5)$$

Поскольку раствор является сильно разбавленным, а степень разложения воды мала, то  $V$  есть линейная скорость движения воды, определяемая по ее расходу.

Вводя новую безразмерную переменную  $x = z/L$  и время контакта раствора с зоной разряда  $\tau_{ж} \approx L/V_{ж}$ , уравнение (5) преобразуется к виду

$$\frac{dn_i}{dx} = \tau_{ж} \left[ \sum_k W_{ko}^i - \sum_m W_{mr}^i \right]. \quad (6)$$

Система уравнений (6) является системой обыкновенных дифференциальных уравнений.

**Электрические параметры ДБР.** Диэлектрический барьерный разряд, работающий на переменном токе, представляет собой реактивную нагрузку. На опыте измеряется полное напряжение, приложенное к этой нагрузке, тогда как для анализа кинетики процессов, протекающих в разряде, необходимо знать электрическое поле, приложенное непосредственно к газовому зазору. Для этого проанализируем структуру эквивалентной цепи разряда.

Разрядное устройство (рис. 1) состоит из трех последовательно включенных цилиндрических конденсаторов, образованных пирексовой трубкой ( $C_1$ ), газовым зазором ( $C_2$ ) и слоем раствора ( $C_3$ ) соответственно. Эти емкости определяются соотношением

$$C = \frac{2\pi\epsilon_1\epsilon_0 L}{\ln(r_1/r_2)},$$

где  $\epsilon_1$  – относительная диэлектрическая проницаемость материала конденсатора,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $L = 0.12$  м – длина конденсатора,  $r_1$  и  $r_2$  – радиусы внутренней и внешней обкладок каждого конденсатора. Относительные диэлектрические постоянные для пирекса, кислорода и воды составляют 4.5, 1 и 81 соответственно.

Расчет дает  $C_1 = 0.151 \times 10^{-9}$  Ф,  $C_2 = 0.962 \times 10^{-11}$  Ф и  $C_3 = 0.458 \times 10^{-8}$  Ф. Эти значения дают следующие величины емкостных сопротивлений для частоты 50 Гц:  $R_{C_1} = 1/(2fC_1) = 2.11 \times 10^7$  Ом;  $R_{C_2} = 3.30 \times 10^8$  Ом;  $R_{C_3} = 6.95 \times 10^5$  Ом.

Рассчитаем активные сопротивления трубки из пирекса и слоя воды. Для цилиндрической геометрии сопротивление равно

$$R = \frac{\rho}{2\pi L} \int_{r_2}^{r_1} \frac{dr}{r} = \frac{\rho}{2\pi L} \ln(r_1/r_2),$$

где  $\rho = 10^{15}$  Ом см и  $\rho = 10^6$  Ом см – удельные сопротивления пирекса и дистиллированной воды соответственно. Расчет дает для пирекса  $R = 2.7 \times 10^{12}$  Ом и  $R = 1.6 \times 10^3$  Ом. Среднее активное со-

противление цепи можно рассчитать как  $R_D = \bar{U}/\bar{I}$ , где  $\bar{U}$  и  $\bar{I}$  – среднеквадратичные значения тока и напряжения. При  $\bar{U} \approx 10$  кВ величина тока  $\bar{I} \approx 0.5$  мА, что дает  $R \approx 2 \times 10^7$  Ом. Сравнивая полученные сопротивления, видно, что эквивалентная цепь разряда представляет собой емкостное сопротивление диэлектрического барьера (пирекса) и активного сопротивления разряда, включенных последовательно. Поэтому приложенное напряжение  $U_{\text{appl}}$  можно записать как

$$U_{\text{appl}}(t) = U_p(t) + \frac{1}{C_1} \int_0^t I(t) dt,$$

где первое слагаемое в правой части  $U_p$  – падение напряжения на разряде, а второе – падение напряжения на емкостном сопротивлении диэлектрического барьера.

По этим данным рассчитывалась мощность, вложенная в разряд за период:  $W = \frac{1}{T} \int_0^T U_p I dt$  и среднеквадратичное приложенное напряжение:

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T U_p U_p dt}.$$

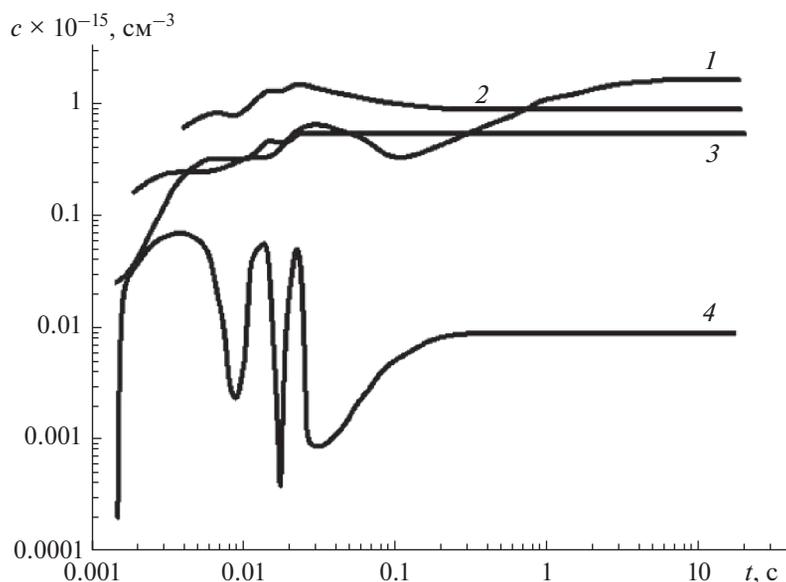
Расчеты параметров плазмы проводились для средних по газовому промежутку  $r_2 - r_3$  ( $r_3 = 9$  мм) величин. Распределение электрического поля дается выражением  $E = \frac{U_p}{r \ln(r_2/r_3)}$ . Среднее значение поля:  $\bar{E} = \frac{1}{r_2 - r_3} \int_{r_3}^{r_2} E dr$ . Откуда получаем

$$\bar{E} = \frac{U_p}{r_2 - r_3}.$$

Радиус  $\bar{R}$ , при котором это поле реализуется, равен  $\bar{R} = \frac{r_2 - r_3}{\ln(r_2/r_3)}$ . Для наших условий  $\bar{R} = 0.65$  см, а

$\bar{E} = 2.22U_p$  В/см. По среднему радиусу рассчитывались плотность тока и концентрация электронов. Для определения по этим данным величины приведенной напряженности электрического поля  $E/N$  необходимы сведения о газовой температуре. Согласно результатам работы [8], эти температуры не превосходят 305 К. Это значение использовалось для расчета полной концентрации частиц  $N$  из уравнения  $p = NkT$ .

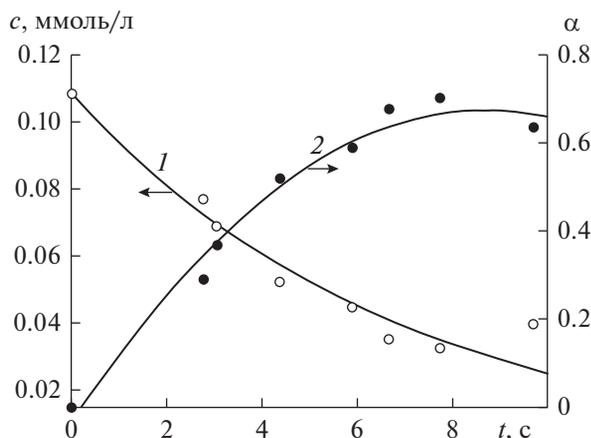
**Кинетические процессы в ДБР.** Процессы, происходящие вследствие прямого электронного удара, являются первичными в образовании активных частиц. Константы скоростей реакций рассчитываются с учетом ФРЭЭ, полученной из решения уравнения Больцмана в двучленном приближении



**Рис. 2.** Концентрации основных компонент кислородной плазмы в ДБР как функции времени: 1 –  $O_3$ , 2 –  $O_2(a^1\Delta_g)$ , 3 –  $H_2O_2$ , 4 –  $OH$ . Пример расчета кинетических уравнений и уравнения Больцмана для разряда в кислороде.  $\bar{U} = 6235$  В,  $\bar{I} = 0.279$  мА. Содержание паров воды 5%.

Кинетическая схема реакций, описывающая процессы, происходящие в плазме атмосферного давления в кислороде, включает 20 компонент кислородной плазмы и 105 реакций [13]. Расчеты показывают, что основными частицами плазмы являются  $O_3$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $H_2O_2$  и  $OH$ -группа (расположены в порядке убывания концентраций), которые участвуют в процессе окисления органических соединений в воде (рис. 2).

Для очистки водных растворов от, например, формальдегида система обыкновенных диффе-



**Рис. 3.** Концентрация формальдегида (1) и степень его разложения (2) как функции времени контакта раствора с зоной разряда. Точки – эксперимент, линии – расчет.

ренциальных уравнений типа (6) для всех 20 компонент кислородной плазмы дополняется аналогичными уравнениями для процессов разложения формальдегида: 9 реакций и 6 компонент [13]. Эволюция процесса разложения формальдегида приведена на рис. 3.

Увеличение мощности, вкладываемой в разряд, приводит к росту степени разложения всех исследованных соединений. Эффективность разложения зависит от начальной концентрации вещества. Результаты расчетов хорошо согласуются с опытами. Степень очистки водного раствора с формальдегидом в зависимости от условий составляет от 80 до 99%.

Аналогичный подход может быть применен к описанию процессов очистки водных растворов от органических загрязнителей: фенолов, карбоновых кислот, синтетических поверхностно-активных веществ [14, 15].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная конструкция реактора ДБР и методика моделирования могут быть использованы для очистки сточных вод от органических соединений, процессов водоподготовки, а также для оптимизации параметров ДБР реакторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ziyatdinov N.N.* Modeling and Optimization of Chemical Engineering Processes and Systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 6. P. 889. [*Зиятди-*

- нов Н.Н. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов и систем // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 6. С. 613.]
2. Шутов Д.А., Рыбкин В.В. Электрические разряды атмосферного давления как инструмент химической активации водных растворов // Тез. докл. Всеросс. (с междунар. участием) конф. “Физика низкотемпературной плазмы – ФНТП-2017”. Казань: Отечество, 2017. С. 214.
  3. Макальский Л.М., Цеханович О.М. Применение лавиностримерного разряда для очистки сточных вод // Вестн. Волгогр. гос. унив. Сер. 11. Естеств. науки. 2017. Т. 7. № 2. С. 12.
  4. Bruggeman P., Leys C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. Article number 053001.
  5. Mezei P., Cserfalvi T. Electrolyte cathode atmospheric glow discharges for direct solution analysis // Appl. Spectrosc. Rev. 2007. V. 42. № 6. P. 573.
  6. Burlica R., Kirkpatrick M., Finney W., Clark R., Locke B. Organic dye removal from aqueous solution by glidaric discharges // J. Electrostat. 2004. V. 62. № 4. P. 309.
  7. Malik A., Schoenbach K. New approach for sustaining energetic, efficient and scalable non-equilibrium plasma in water vapours at atmospheric pressure // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. V. 45. № 13. Article number 132001.
  8. Bubnov A.G., Grinevich V.I., Maslova O.N., Rybkin V.V. Application of barrier discharge to the treatment of water from phenol: reactor thermal characteristics // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. № 4. P. 396. [Бубнов А.Г., Гриневич В.И., Маслова О.Н., Рыбкин В.В. Применение барьерного разряда для очистки воды от фенола: температурные характеристики реактора // Теор. осн. хим. технол. 2007. Т. 41. № 4. С. 420.]
  9. Singh R., Gangal U., Sen-Gupta S. Effects of alkaline ferrocyanide on non-faradaic yields of anodic contact glow discharge electrolysis: determination of the primary yield of OH-radicals // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. V. 33. № 3. P. 609.
  10. Захаров А.Г., Максимов А.И., Тумова Ю.В. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений // Усп. хим. 2007. Т. 76. № 3. С. 37.
  11. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. Transport Phenomena. N.Y.: Wiley, 2007.
  12. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The Properties of Gases and Liquids. N.Y.: McGraw-Hill, 1977.
  13. Бобкова Е.С. Научные основы низкотемпературных плазменных процессов разложения органических соединений, растворенных в воде. Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2015.
  14. Bobkova E.S., Isakina A.A., Shishkina A.I., Kuznets N., Morev A.M. Features of phenol degradation in aqueous solution in dielectric-barrier discharge in oxygen // High Energy Chem. 2015. V. 49. № 1. P. 68. [Бобкова Е.С., Исакина А.А., Шишкина А.И., Кузнец Н., Морев А.М. Особенности деструкции фенола в водном растворе в диэлектрическом барьерном разряде в атмосфере кислорода // Хим. выс. энерг. 2015. Т. 49. № 1. С. 71.]
  15. Бобкова Е.С. Плазменная очистка сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества // Вода: хим. экол. 2017. № 9. С. 37.