

03;04

## **О возможности очистки воды от поверхностных загрязнений нефтепродуктами с помощью электрического разряда в открытой атмосфере**

© Ю.А. Баринов, В.Б. Каплан, С.М. Школьник

Физико-технический институт им. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: shkolknik@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 17 апреля 2005 г.

Приведены результаты исследования характеристик разряда постоянного тока с жидким неметаллическим катодом (водопроводная вода) и металлическим анодом в открытом воздухе. Проанализированы результаты воздействия разряда на поверхностные загрязнения катодной жидкости различными нефтепродуктами (дизельное топливо, два вида смазочных масел). Измерены вольт-амперные характеристики и зависимость плотности тока в катодной привязке от тока при  $20 \leq I \leq 300$  mA и различных длинах разряда  $h = 2-10$  mm. Измерения показали, что при  $h \geq 4$  mm и  $I \geq 120$  mA плотность тока и напряжение горения не зависят от тока разряда, что характерно для нормального тлеющего разряда. Обнаружено, что поверхностные загрязнения катодной жидкости нефтепродуктами под воздействием разряда частично разлагаются, а частично перерабатываются. Продукт переработки легко удаляется с поверхности жидкости механически. Эффективность очистки жидкости может достигать 98%. Анализ продуктов переработки показал, что наиболее вероятно они представляют собой полимерные цепи, существенно различающиеся по длине и структуре, в которых присутствуют кислородосодержащие группы.

1. В настоящее время активно разрабатываются методы очистки и дезинфекции газовых потоков и жидкостей с помощью электрических разрядов различного типа. С этой точки зрения большой интерес вызывают разряды, в которых в качестве электродов (одного или обоих) используется слабопроводящая жидкость (водные растворы, электролиты, техническая и водопроводная вода) [1]. Это объясняется тем, что, с одной стороны, с помощью этих разрядов можно

генерировать сильно неравновесную плазму с высокой концентрацией химически активных радикалов при давлениях до атмосферного и выше. С другой стороны, потоки энергии и химически активных частиц в электродной привязке разряда могут воздействовать на состояние электродной жидкости, вызывая в ней различные физико-химические процессы.

Ранее нами был исследован разряд между двумя потоками водопроводной воды в воздухе при атмосферном давлении. Было обнаружено, что при плотности тока  $j \sim 5 \cdot 10^{-1} \text{ A/cm}^2$  в столбе такого разряда генерируется плазма с температурой тяжелых частиц  $T \approx (0.15 - 0.17) \text{ eV}$ , средней энергией электронов  $T_e \approx (0.35 - 0.4) \text{ eV}$ , концентрацией заряженных частиц  $n \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  и высокими концентрациями  $N$  химически активных радикалов ( $N_{\text{NO}} \sim 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{\text{OH}} \sim 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_0 \sim 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  и др.) [2,3]. Столб разряда и особенно приэлектродные области являются источниками УФ-излучения, мощность которого в спектральном интервале 235–300 nm составляет  $\sim 10 \text{ mW/cm}^{-3}$  [4].

В настоящей работе измерены основные характеристики разряда постоянного тока между катодом из водопроводной воды и металлическим анодом в воздухе при атмосферном давлении и показана возможность очистки таким разрядом электродной жидкости (воды) от поверхностных загрязнений нефтепродуктами.

2. Разряд поджигался вспомогательным электродом в открытом воздухе. Питание разряда осуществлялось от источника постоянного тока (0–3.5 kV, пульсации выходного напряжения менее 1 V) через балластное сопротивление 5 kΩ. Катодная жидкость (водопроводная вода) заливалась в стеклянную емкость диаметром  $\sim 70 \text{ mm}$ . На дно емкости опускался металлический электрод большой площади, к которому подключался отрицательный полюс источника питания. Толщина покрывающего его слоя воды составляла  $\sim 10 \text{ mm}$ . На поверхность воды наносилось дозированное количество (1 ml) следующих нефтепродуктов: дизельное топливо, смазочные масла („веретенное“, МС-20). В качестве анода использовался водоохлаждаемый молибденовый штырь  $\varnothing 3 \text{ mm}$ , закругленный на конце. Межэлектродный промежуток (расстояние между поверхностью водяного катода и металлического анода) варьировалось в пределах  $h = (2 - 10) \text{ mm}$ .

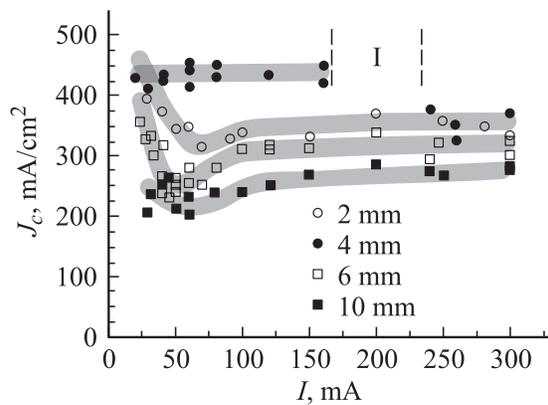
В экспериментах измерялись ток и напряжение горения разряда. Внешний вид разряда фиксировался с помощью цифрового фотоаппарата Canon A85 с экспозицией 1/200 с. Учитывая результаты работы [4], показавшей, что разряд с водяными электродами излучает в основном в фиолетовой и ультрафиолетовой областях спектра, фотографирование производилось через фильтр ЖС11 и без фильтра. Полученные изображения сравнивались.

После завершения экспериментов поверхность воды (жидкого катода) очищалась от продуктов переработки и остатков нефтепродуктов механически (с помощью проволочной петли) и проводился анализ остаточного содержания в ней нефтепродуктов. Анализ воды проводился в Химической лаборатории отдела Техники безопасности Северного завода. Продукты переработки анализировались в лаборатории физико-химических методов анализа НИИГПЭЧ, аккредитованной Госстандартом РФ.

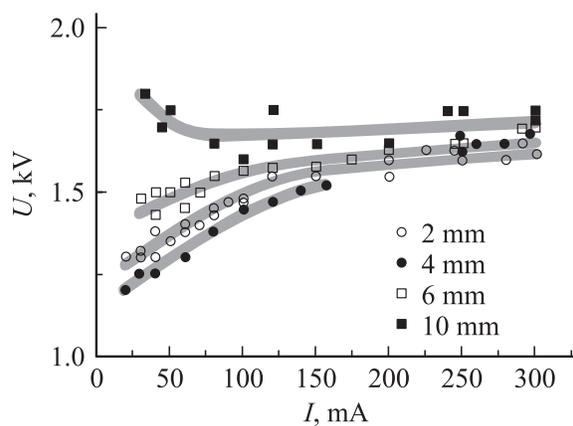
3. Эксперименты показали, что привязка к металлическому аноду контрагированная, а к водяному катоду — диффузная. Диаметр привязки к катоду  $D$ , определяемый по размеру свечения, не зависит от способа фотографирования (с фильтром или без него). При минимальной длине разряда  $h = 2 \text{ mm}$  увеличение тока свыше  $I \sim 150 \text{ mA}$  приводит к двоению канала, а с ним и привязок разряда к электродам. При  $I > 250 \text{ mA}$  происходит слияние раздвоившегося канала и изменение формы привязки к аноду — анодная привязка так же, как и катодная, становится диффузной. В разрядах большей длины ( $h = 4\text{--}10 \text{ mm}$ ) анодная привязка остается контрагированной во всем исследованном диапазоне токов ( $I \leq 300 \text{ mA}$ ).

Зависимость диаметра привязки  $D$  к водяному катоду от тока  $I$  при  $h = 2 \text{ mm}$  и токе  $I \leq 150 \text{ mA}$  хорошо аппроксимируется корневой функцией. При  $h = 4 \text{ mm}$  и более корневая зависимость хорошо аппроксимирует экспериментальные данные только начиная с  $I \geq 120 \text{ mA}$ . Соответственно в коротком разряде плотность тока в катодной привязке  $j_c$  не зависит от тока при  $I \leq 150 \text{ mA}$ . И наоборот, в разрядах длиной  $h = 4 \text{ mm}$  и более  $j_c = \text{const}$  при  $I > 120 \text{ mA}$ . При меньших токах зависимость  $j_c$  от  $I$  немонотонная (рис. 1).

Падение напряжения на разряде  $U$  складывается из падения напряжения в водяном катоде и в газовом промежутке. Вольт-амперные характеристики разряда со штыревым анодом приведены на рис. 2.



**Рис. 1.** Зависимость плотности тока в катодной привязке от тока при различной длине разряда. I — область неустойчивостей.



**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики разрядов различной длины.

В разряде длиной  $h \geq 4$  мм при малых токах напряжение слабо зависит от тока, а при токе  $I > 120$  мА, т. е. в той области, в которой  $j_c = \text{const}$ , напряжение остается неизменным:  $U = \text{const}$ . В коротком разряде в диапазоне токов  $20 \leq I \leq 150$  мА, в котором  $j_c = \text{const}$ , напряжение монотонно растущее. Независимость плотности тока и напряжения горения разряда от тока характерна для нормального тлеющего разряда. Можно предположить, что аномальное с этой точки зрения поведение напряжения на коротком разряде связано с тем, что длина прикатодной области разряда с водяным катодом при атмосферном давлении по данным [2] составляет  $l_c \approx 1.5\text{--}2$  мм, т. е. в коротком разряде  $h \sim l_c$ .

Нанесение на поверхность воды нефтепродуктов в указанных выше количествах не изменяло электрических характеристик разряда.

Для изучения воздействия разряда на поверхностные загрязнения катодной жидкости нефтепродуктами был выбран режим с  $I \approx 150$  мА при  $h = 4\text{--}5$  мм. В результате разогрева приповерхностного слоя жидкости через несколько десятков секунд после включения разряда визуально наблюдалось установление конвективных потоков, в которых пленка нефтепродуктов втягивалась в зону катодной привязки, а из этой зоны выносился некий продукт в виде рыхлого сворачивающегося шлейфа коричневого цвета. Продукт переработки был окутан нефтепродуктами, и этот конгломерат образовывал вязкую субстанцию с достаточно высоким коэффициентом поверхностного натяжения, что позволяло эффективно удалять конгломерат из воды механически, с помощью проволоочной петли.

Время, требуемое для переработки загрязнений, зависело от требуемой степени очистки. Основная масса загрязнений в указанных выше условиях перерабатывалась за  $t \sim 10$  мин. Обработка длительностью  $t \sim 25\text{--}30$  мин, как показал последующий анализ, позволяла удалить до 98% загрязнений.

Под воздействием разряда дизельное топливо в основном выгорало. Смазочные масла разлагались лишь примерно наполовину. Соответственно масса извлеченного и высушенного конгломерата составляла в первом случае 4–5% от исходной массы загрязнений, а во втором случае 45–50%.

Для очистки от загрязнений смазочными маслами с эффективностью  $\sim 70\text{--}80\%$  удельные затраты электроэнергии составляли

$\approx 4 \cdot 10^{-2}$  (kW·h)/ml, а для очистки от дизельного топлива и существенно меньше. Очистка с эффективностью  $\approx 98\%$  требовала удельных затрат до  $10^{-1}$  (kW·h)/ml. Оптимизация процесса (механическое перемешивание приповерхностного слоя жидкости, использование движущегося электрода и др.) может, как показали предварительные эксперименты, снизить этот показатель.

Для анализа непосредственно продуктов переработки извлеченный из катодной жидкости конгломерат просушивался и предварительно промывался для удаления исходных нефтепродуктов. Продукты переработки оказались труднорастворимы. Для их растворения были испробованы гексан, ацетон, этанол, хлористый метилен и диметилсульфоксид (при комнатной температуре и при  $40^\circ\text{C}$  и при дополнительном воздействии ультразвуком). Наиболее эффективным растворением было в ацетоне.

Растворенные в ацетоне продукты переработки были подвергнуты газохроматографическому и хромато-масс-спектрометрическому анализам. Также был проведен анализ фильтратов с использованием метода ИК-спектроскопии.

Выполненные анализы показали, что воздействие разрядом на дизельное топливо и смазочные масла приводит, вероятно, к образованию длинных полимерных цепей. Частичная растворимость продуктов переработки указывает на существенные различия в длинах и структурах полимеров. Образовавшиеся полимеры, предположительно, содержат кислородосодержащие группы в своих цепях. Можно предположить, что это либо результат выделения в приповерхностном слое воды кислорода вследствие электролиза катодной жидкости, либо это связано с поступлением кислорода из атмосферы.

**4.** Результаты исследования разряда с водяным катодом и металлическим анодом в воздухе при атмосферном давлении показывают, что характеристики разряда в определенном диапазоне параметров схожи с характеристиками нормального тлеющего разряда. Воздействие разряда на загрязнения катодной жидкости нефтепродуктами приводит к частичному разложению нефтепродуктов и к образованию новых продуктов, которые могут быть легко удалены из жидкости механически.

Авторы благодарны А.И. Крылову за проведение анализов продуктов переработки и консультации.

## Список литературы

- [1] *Гайсин Ф.М., Сон Э.Е.* Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000. Т. 2. С. 241–246.
- [2] *Andre P., Barinov Yu., Faure G.* et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 201. Т. 34. С. 3456–3465.
- [3] *Andre P., Aubreton J., Barinov Yu.* et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Т. 35. С. 1846–1854.
- [4] *Баринoв Ю.А., Каплан В.Б., Школьник С.М.* // Материалы конф. ФНТП-2004. Т. 1. С. 198–202. Петрозаводск, 2004.