

О плазмохимической очистке воды

д. т. н. Ю. Забулонов, д. т. н. С. Петров

Инновационная технология плазмохимической обработки водных растворов с использованием импульсного электрического разряда существенно повышает эффективность очистки воды по сравнению с распространенными технологиями и уменьшает энергозатраты

Теплота

Технология обработки водных растворов с использованием прямого подводного электрического разряда достаточно нова. Высоковольтные электрические разряды в воде (так называемая неравновесная плазма) инициируют различные физико-химические процессы в водных растворах:

- уничтожение патогенных микроорганизмов, включая бактерии и их споры, грибы, вирусы и прионы;
- образование нерастворимых соединений практически со всеми ионами тяжелых металлов (за исключением щелочных) и выпадение их в осадок;
- разложение различных типов стойких загрязнителей, деструкция растворенных стойких органических веществ типа пестицидов, фенолов, анилинов, различных красителей, токсичных химических веществ и др.;
- синтез ультрадисперсных частиц, обладающих уникальными свойствами – повышенными сорбционной и каталитической активностью;
- активацию и структуризацию воды.

Использование плазменной технологии для обработки водных растворов в очистных системах – это эффективное решение для водоочистки и возврата в оборот сточных вод, которой присущи:

- низкое энергопотребление в процессе очистки;
- компактная аппаратура (легко интегрируется в существующие системы);
- простота и невысокая стоимость блоков и систем;
- низкие эксплуатационные затраты.

Технология обработки воды электрическим разрядом весьма перспективна и имеет широкую область применения:

- очистка и обработка городских, промышленных водных акваторий;
- очистка канализационных стоков и фильтрационных стоков городских свалок;
- рециклинг водных отходов, включая нейтрализацию токсичных и радиоактивных веществ;
- производство как питьевой, так и технической воды;
- очистка и обработка воды при возникновении аварийных ситуаций;
- активирование воды для фармацевтической, сельскохозяйственной и пищевой промышленности.
- очистка засоленной воды и ее дезинфекция до достижения качества питьевой воды. В частности, при подготовке питьевой воды из подземных источников угледобывающих регионов с использованием плазменной деманганации и обезжелезивания.

Проблема очистки воды от железа особенно остра в угледобывающих регионах. Шахтную воду сливают в систему прудов, где она контактирует с воздухом и отстаивается. При насыщении воды кислородом воздуха двухвалентное железо должно быстро окисляться до трех валентного и

выпадать в осадок. Однако шахтная вода имеет, как правило, пониженный окислительно-восстановительный потенциал и кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

В этих условиях окисление двухвалентного железа оказывается либо вообще невозможным, либо идет очень медленно.

Если в состав анионов входят, в основном, сульфаты, то образующееся соединение трехвалентного железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ остается в растворе и не выпадает в осадок.

Чтобы ускорить процесс окисления и заставить соединения трехвалентного железа выпасть в осадок, нужно принимать дополнительные меры. Одной из таких мер является обработка воды генератором холодной плазмы.

Особенности электроразрядной очистки

Технология электроразрядной очистки обладает высокой эффективностью – простой цилиндрический плазменный очиститель потребляет до 1 кВт на обработку тонны воды в час. Технология основана на прокачивании воды через герметичный цилиндр, в котором молекулы воды в электрическом разряде преобразуются в активные частицы. Плазменная технология обеспечивает безреагентную очистку воды за счет генерируемых из воды радикалов (рис. 1) без дополнительных химических реактивов и может использоваться в передвижных портативных водоочистных устройствах.

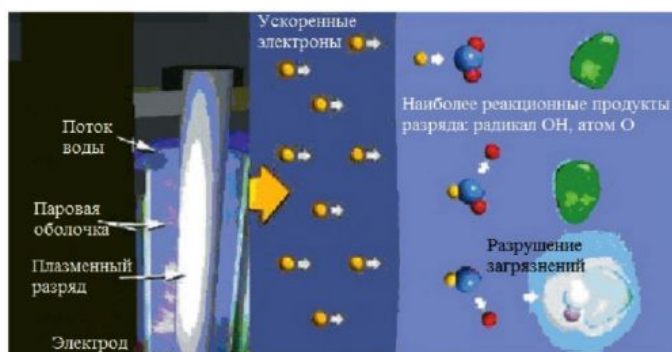


Рис. 1. Генерирование активных частиц в плазме водного разряда

Импульсный электрический разряд, возбуждаемый на границе раздела газ-жидкость, создает ультрафиолетовое излучение и преобразует молекулы воды в активные частицы. Наиболее реакционно-способными продуктами разряда являются атомарный кислород (O) и гидроксильный радикал (OH). Они представляют собой

мощные неселективные химические окислители, которые очень быстро реагируют с большинством соединений. Константы скоростей реакций молекулярного озона и радикалов OH с некоторыми органическими соединениями приведены в таблице 1.

Таблица 1. Константы скорости реакций (k , $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) озона и радикала OH с органическими соединениями

В таблице приведено сравнение свойств радикалов OH с озоном (O_3) с учетом замедления скорости реакций окисления озоном в жидкой среде.

Неравновесная плазма генерируется пульсирующим электрическим разрядом с продолжительностью импульса несколько сотен наносекунд. Пульсирующий характер передачи энергии позволяет ограничить термические эффекты, следовательно, приводит к повышению энергетической эффективности. В таком пульсирующем разряде газовая температура намного ниже электронной температуры (1 – 10 эВ), и за счет этого импульсный разряд может генерировать высокореакционную плазму с низким энергопотреблением, поскольку подводимая энергия в основном используется на производство радикалов, ионов и возбужденных частиц с незначительными потерями на расширение канала и нагрев газа.

Соединение	O_3	OH
Хлорированные алкены	$10^3 - 10^4$	$10^9 - 10^{11}$
Фенолы	10^3	$10^9 - 10^{10}$
N-содержащая органика	$10 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Ароматики	$1 - 10^2$	$10^8 - 10^{10}$
Кетоны	1	$10^9 - 10^{10}$
Спирты	$10^{-2} - 1$	$10^8 - 10^9$

Рассмотрим некоторые аспекты использования плазмы для крупнотоннажных процессов на базе инновационной технологии плазменной обработки водных растворов.

Малозатратная переработка промышленных и бытовых сточных вод

Вода, сбрасываемая производственными объектами и загрязненная стойкими органическими веществами, перед повторным использованием должна подвергаться особенно тщательной очистке. Для удаления используемых в промышленности веществ были разработаны специальные дорогостоящие технологии – адсорбция активированным углем или разложение с использованием технологии окисления озоном и обеззараживания ультрафиолетовым излучением (ОЗ/УФ). Однако они, как правило, малоэффективны.

Эффективный процесс образования радикалов (ОН) делает плазменный способ более чем вдвое эффективным по сравнению с другими технологиями окисления. Модульная конструкция разрядных устройств обеспечивает простоту использования установки и экономичность по сравнению с оборудованием, работающим по технологии ОЗ/УФ. Плазменная технология сочетает эффективность с невысокими затратами. В первую очередь такие системы будут востребованы там, где особенно нуждаются в эффективном и экологически безопасном повторном использовании воды.

Безреагентное осаждение ионов кальция в жесткой воде разрядом плазмы

Соли жесткости, обычно – это минеральные ионы кальция и магния, растворенные в воде, которые переходят в нерастворимую форму и осаждаются на горячих поверхностях теплообменников или нагревательных элементов, вызывая множество проблем. Главная проблема – как перевести в осадок и извлечь ионы кальция и магния из рециркуляционной системы охлаждения, и таким образом предотвратить осаждение карбоната кальция на рабочих поверхностях. В современной системе водоподготовки используется множество химических и нехимических способов для борьбы с солями жесткости. Химические способы достаточно дороги, и, как правило, опасны для здоровья человека и окружающей среды. Физические способы (с использованием электрических и магнитных полей, катализаторов, ультразвука и т. д.) пока имеют ограниченное применение. Жесткость воды при плазменной обработке может быть снижена на 45–59%.

Извлечение радионуклидов из водных растворов

Радиоактивная деактивация воды сопровождается очисткой элементов конструкций и почвы от радиоактивных загрязнений. Тестовые испытания процесса плазменного осаждения радионуклидов Cs-137, Cs-134 и Sr-90 с плазмохимической коагуляцией в реальных условиях гидросепарации загрязненного грунта из-за аварии на АЭС были выполнены на передвижном плазмохимическом комплексе в префектуре Фукусима, Япония (рис. 2).

Рис. 2. Плазменная очистка воды и грунта от радионуклидов после аварии на АЭС в префектуре

Фукусима, Япония



Экспериментально доказано, что применение плазмы в промышленной технологии обеззараживания воды перспективно и высокоэффективно, отсутствует образование побочных продуктов. Установки разной мощности для плазмохимической обработки для очистки и обеззараживания сточных вод не требуют специальных помещений и могут эксплуатироваться в стационарном или в мобильном вариантах. Затраты на обработку воды по данной технологии не превышают затрат в сравнении с традиционными методами.

Практически нерешенная проблема извлечения радиоактивного изотопа водорода (трития) из больших объемов воды может быть решена с помощью плазменной технологии. Эта же технология может быть применима для очистки водоемов от накопленных бытовых и промышленных загрязнений.

Плазмохимическая конверсия осадков сточных вод в удобрение

Осадки сточных вод (ОСВ) городских очистных сооружений представляют собой биологически опасные токсичные отходы, не подлежащие вывозу на полигоны бытовых отходов. Осадки городских очистных сооружений представляют собой органические (до 80%) и минеральные (около 20%) примеси, выделенные из воды в результате механической, биологической и физико-химической очистки. В состав ОСВ входят вещества, обладающие общетоксическим, токсикогенетическим, эмбриотоксичным, канцерогенным и другими негативными свойствами. В ОСВ могут содержаться тяжелые металлы Cr, Cd, Hg, Cu, Pb, Co, Zn, Mo, патогенные организмы (бактерии, простейшие, гельминты, вирусы), избыточное количество нитратов, токсичные вещества, пестициды, полихлорированные бифенилы, алифатические соединения, ПАВ, полициклические ароматические вещества, фенолы, нитрозамины. Хранящиеся на иловых площадках и отвалах осадки очистных сооружений, как правило, относятся ко второму классу (высокоопасные) или третьему классу (опасные) отходов.

Проблема обработки ОСВ и, в частности, поиск способов извлечения тяжелых металлов из концентрированных отходов, актуальна для всех стран. В настоящее время существуют и применяются три способа:

- термический (автоклавный гидролиз, сжигание);
- ионообменный с последующей сильнокислотной обработкой;
- химическое выщелачивание концентрированными кислотами и щелочами.

Каждый из этих методов имеет достоинства и недостатки. Еще в 1990 г. был сделан вывод о перспективности термического сжигания осадков городских сточных вод, однако он экологически опасен, требует тщательной очистки выбрасываемых газов. Возникают значительные трудности с дополнительной очисткой образуемых суспензий в системе промывки газов.

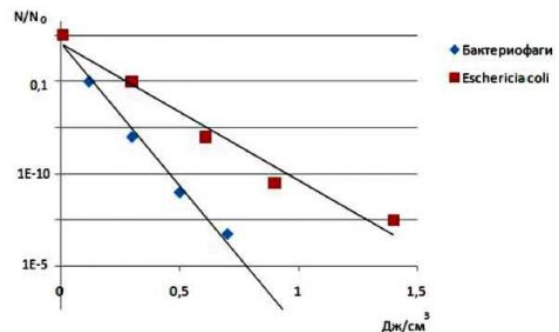
Создание безотходного и экологически чистого предприятия по переработке осадков сточных вод на базе плазменной технологии и имеющихся очистных сооружений обеспечит:

- ликвидацию неприятных запахов на иловых картах;
- сокращение территории санитарно-защитной зоны;
- максимальное сохранение полезной органической составляющей при детоксикации осадков;
- простую, быструю и полную рекультивацию мест хранения (захоронения) твердых и вновь образующихся осадков сточных вод;
- производство удобрений из осадков.

Технология обладает тремя положительными эффектами:

1. Плазменное обеззараживание осадка. Плазменный разряд в жидкой фазе имеет бактерицидный эффект (рис. 3).
2. Плазменная деструкция растворенных в воде вредных и опасных химических веществ.
3. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Рис.3. Изменение популяции *E-coli* и вируса колифаги (N) по отношению к первоначальной популяции (N_0) в функции удельной энергии Дж/см³, выделяющейся при плазменной обработке. Электропроводность раствора $\sigma = 100$ мкСм/см, частота импульсов – 10 Гц.



Очистка воды от микрозагрязнителей

Современные технологии обработки воды имеют недостатки в удалении микрозагрязнителей с концентрацией миллиграмм-наногамм на литр. Среди них: пищевые добавки, промышленные химикаты, пестициды, лекарственные препараты и др. Даже при таких малых концентрациях имеют место неблагоприятные экологические эффекты.

Например, непрерывное поступление антибиотиков в окружающую среду даже в небольших количествах приводит к повышению сопротивляемости микроорганизмов и т. д.

Это непосредственно влияет на здоровье людей и их безопасность. На большинство микрозагрязнителей ограничивающих нормативов и стандартов сегодня не существует.

Первичный источник большинства микрозагрязнителей в кругообороте воды – это обычные стоки водоочистных станций. Типовой процесс обработки воды включает первичную очистку от механических и физико-химических составляющих, когда удаляются твердые частицы, масла и жиры. Вторичная обработка обычно включает биологическую конверсию растворенных и коллоидных органических материалов в стабильные низкоэнергетические соединения различными группами микроорганизмов в присутствии кислорода. При этом дополнительно генерируется новая биомасса. Такую смесь микроорганизмов с неорганическими и органическими частицами во взвешенном состоянии называют «активный ил». Финишная обработка воды, состоит в дополнительной обработке, обеспечивающей достаточное качество для сброса очищенной воды в окружающее пространство.

Наиболее распространенным методом дезинфекции является хлорирование воды – вследствие своей дешевизны. Однако его применение может приводить к образованию канцерогенных хлорированных органических соединений, опасных для здоровья человека и окружающей среды. Поэтому, все в большей степени применяется ультрафиолетовая дезинфекция, а также ряд других способов очистки воды.

Необходимо отметить, что органические загрязнители, которые входят со сточными водами в очистные станции, имеют три пути выхода из нее: с очищенной водой, иловыми осадками и отходящими газами в форме СО₂ летучими органическими соединениями. Удаляемый ил содержит высокую концентрацию опасных веществ, только небольшая часть из них находится в твердом виде.

До настоящего времени обычные станции очистки канализационных стоков не могут обеспечить соответствующее нормативам удаление опасных микрозагрязнений. К тому же, микрозагрязнители обладают высокой стабильностью. Например, пестициды длительное время сохраняют свою токсичность после использования.

Существующие передовые методы очистки воды от микрозагрязнителей, как правило, имеют высокую стоимость, а также имеют сопутствующие проблемы с концентрированными опасными веществами на выходе. Наиболее близка по результативности к плазменной очистке воды от микрозагрязнителей т. н. группа методов Advanced Oxidation Processes (AOP). Примерами AOP являются: озонирование, применение перекиси водорода, Фентонпроцесс, радиолиз, микроволновая обработка, электрохимическое окисление, ультразвуковая обработка, инфракрасное излучение, их комбинирование и др. То есть, для эффективного разложения устойчивых микрозагрязнителей рекомендуется синергетическое комбинирование множества окислителей и окислительных механизмов. Из вышеперечисленных AOP прямая плазменная обработка более всего соответствует этому требованию, поскольку плазменный разряд генерирует широкий спектр активных частиц, наиболее важный окислитель – радикал OH , ультрафиолетовое излучение, ударные волны.

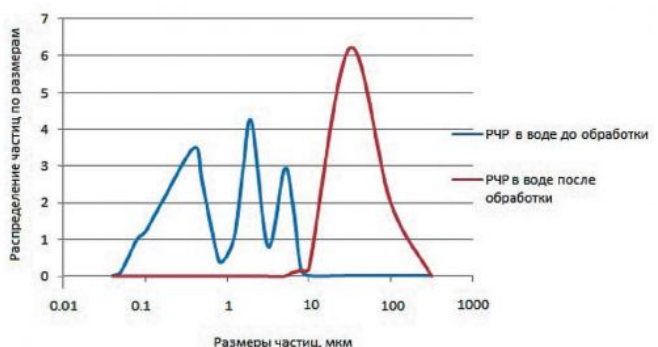
По сравнению с другими методами AOP применение плазменного разряда для обработки воды – это легкость управления, капитальные и энергозатраты, эксплуатационные затраты, газоснабжение. При прохождении через плазменный реактор стойкие органические загрязнители разлагаются, при этом происходит осветление воды (рис. 4).



Рис.4. Исходный раствор воды с DNT, очищенная в плазменной разряде вода и отфильтрованная вода после очистки

Еще одно полезное следствие обработки воды в плазменном разряде заключается в коагуляции коллоидных частиц с увеличением агрегатов в размере (рис. 5). Это способствует их легкому удалению методом фильтрации, осаждением или центробежной сепарацией.

Рис. 5. Распределение частиц по размерам в коллоидном растворе сточных вод до и после плазменной обработки



Эффект активации воды

Если через плазму пропустить не грязную, а чистую воду, она приобретает новые свойства. Происходит активация воды и водных растворов плазмой газового разряда. Она заключается в изменении их структуры, модификации ряда физических и химических характеристик и биологической активности при воздействии совокупности факторов плазмы газового разряда. Например, направленно изменяя свойства воды, можно регулировать качество хлебобулочных изделий и повышать их микробиологическую чистоту. Это способствует улучшению показателей свойств теста: повышению устойчивости снижению степени разжижения, увеличению показателя качества: увеличению показателей напряжения сдвига и эффективной вязкости теста, что способствует повышению показателя формоустойчивости хлеба, снижению его удельного объема и пористости.

Вода, обработанная плазмой, обладает бактериостатическими свойствами, препятствуя развитию картофельной болезни хлеба и плесневению.

Обработанная плазмой вода способствует увеличению дрожжевых клеток, при этом снижая количество молочнокислых бактерий.

Перспективы плазменной водоочистки

Многим не известно, что электрический разряд стимулирует рост растений. Плазменная технология, может стать прорывом в сельском хозяйстве, считает американская компания Advanced Plasma Solutions (APS). Неравновесная плазма позволяет эффективно растворять активные азотные и кислородные соединения в воде. Эти частицы, полученные из окружающего воздуха и воды, являются стимуляторами роста, повышают выход сельскохозяйственной продукции и помогают бороться со многими заболеваниями (рис. 6). При этом также снижается pH воды, что способствует удовлетворению особых потребностей.



Рис. 6. Полив плазменно обработанной водой приводит к стимулированию роста растений

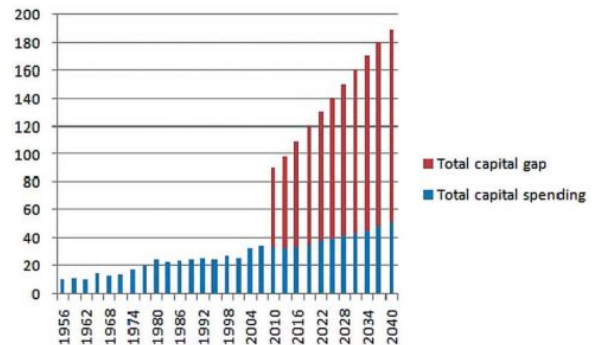
Потенциальная польза от плазменной обработки воды:

- синтезируются активные частицы, уничтожающие патогенные микроорганизмы;
- синтезируются азотные соединения, стимулирующие корневую систему и рост растений;
- снижается потребление воды;
- стерилизуются семена в хранилищах; улучшается прорастание семян.

Индустрия обработки воды для полива охватывает все аспекты, начиная от питьевой воды до очистки промышленных стоков. Проблема чистой воды усугубляется не только в развивающихся странах, она обостряется и в развитых странах. Например, The American Water Works Association (AWWA) резюмирует, что ближайшие 30 лет станут эрой резкого повышения расходов в индустрии обработки воды (рис. 7).

Рис. 7. Разрыв между необходимыми капитальными инвестициями и реальными расходами (миллиарды долларов США) в водную индустрию США

Для обеззараживания воды необходимо оборудование нескольких категорий: мощные системы для коммунальных хозяйств и непрерывной очистки воды; средние передвижные установки для военных целей и зон стихийных бедствий, использующие естественные источники необработанной воды; небольшие установки для индивидуального применения. В дополнение, в некоторых случаях необходима обработка водных отходов для предотвращения распространения заболеваний и минимизации ущерба окружающей среде.



Уже создан опытный образец установки, предназначенной для широкомасштабного использования. Процесс основан на естественном совместном действии природных окислителей (озона, атомарного кислорода, радикалов ОН и других активных частиц) и УФ-излучения, генерируемых в дисперсном водном потоке на границе раздела жидкость-газ импульсным электрическим разрядом. При этом воспроизводятся явления, происходящие в природе во время грозы, сохраняются естественные свойства воды.

Данный комплекс (см. рис. 8), выполнен в модульном исполнении, легко встраивается в системы обработки водных растворов для их очистки от тяжелых металлов, радионуклидов, солей жесткости, дезинфекции и т. д. Аппаратура предназначена для многофункционального использования при обработке водных растворов и включает два процесса, интегрированные в непрерывную синхронизированную систему, состоящие из генерирования в потоке воды неравновесного импульсного рассеянного разряда и рециркуляционной напорной аэрации.

Рис. 8. Общий вид универсальной установки плазменной обработки водных растворов



Плазменная водоочистная система способна уничтожать микроорганизмы в непрерывном потоке загрязненной воды через зону плазменного разряда. В такой системе достигается полное устранение патогенных микроорганизмов при низких энергозатратах. Использование плазменного процесса при атмосферном давлении обеспечивает совместимость с окружающей средой при невысокой эксплуатационной цене.

Читайте статьи и новости в Telegram-канале [AW-Therm](#). Подписывайтесь на [YouTube-канал](#).



Просмотрено: 6 777