

ОБЕЗЗАРАЖИВАЮЩАЯ ОБРАБОТКА И ОЧИСТКА ВОДЫ, ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ И КОНВЕРСИЯ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИ ПОМОЩИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДОВ

Бойко Н.И., Макогон А.В.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ул. Кирпичова, 2, 61002, м. Харьков
qnaboyg@gmail.com, boyko@kpi.kharkov.ua

Экологическое состояние водных ресурсов, окружающей среды, питьевой воды в Украине находится на неудовлетворительном уровне из-за выбросов неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод, токсичных газовых выбросов промышленных и коммунальных предприятий, устаревших систем водоснабжения потребителей. Эта ситуация требует разработки и внедрения энергоэффективных технологий обработки сточных вод, очистки газовых выбросов, доочистки питьевой воды. Большой интерес в этом направлении представляют газоразрядные, плазменные технологии. В НТУ «ХПИ» создана установка по конверсии (паровому риформингу) выбросов коксового газа (как прямого, так и обратного) предприятий с использованием импульсных разрядов (коронного и барьерного). Установка апробирована в 2012 году на Ясиновском коксохимическом заводе (ЯКХЗ) (город Макеевка, Украина). Кроме того, экспериментально исследовано влияние микро- и наносекундных разрядов в газовых пузырях на воду, используемую в коксовом производстве. В результате экспериментов удалось уменьшить концентрацию фенолов на 60% (с 358 мг/л до 143 мг/л), а роданидов на 94% (с 536 мг/л до 32 мг/л). Удалось также снизить концентрацию аммиака NH_3 на 37% (с 57 мг/л до 35,7 мг/л), при обработке раствора NH_4NO_3 в воде и инактивировать 100% бактерий группы *E.coli* с исходной концентрацией 10^6 КОЕ/см³ (КОЕ – колоние-образующих единиц) при обработке водопроводной воды такими разрядами. Приведенные результаты исследований указывают на большие возможности и перспективы для использования высоковольтных импульсных разрядов в различных технологиях. Перспективным является создание и внедрение установок с использованием газоразрядных методов для обеззараживания и очистки сточных вод, бассейнов, доочистки питьевой воды, глубинных вод, очистки и конверсии газовых выбросов. *Ключевые слова:* окружающая среда, высоковольтные импульсные разряды, очистка сточных вод.

Знезаражувальна обробка і очищення води, знешкодження і конверсія газових викидів підприємств за допомогою високовольтних імпульсних розрядів. Бойко Н.І., Макогон А.В. Екологічний стан водних ресурсів, навколишнього середовища, питної води в Україні знаходиться на незадовільному рівні через викиди неочищених або недостатньо очищених стічних вод, токсичних газових викидів промислових і комунальних підприємств, застарілих систем водопостачання споживачів. Така ситуація вимагає розробки і впровадження енергоефективних технологій обробки стічних вод, очищення газових викидів, доочистки питної води. Значний інтерес у цьому напрямі представляють газорозрядні, плазмові технології. В НТУ «ХПІ» створено установку по конверсії (парового риформінгу) викидів коксового газу підприємств (як прямого, так і зворотного), з використанням імпульсних розрядів (коронного і бар'єрного). Установка апробована в 2012 році на Ясинівському коксохімічному заводі (ЯКХЗ) (місто Макіївка, Україна). Крім того, експериментально досліджено вплив мікро- і наносекундних розрядів у газових бульбках на воду, що використовується в коксовому виробництві. В результаті експериментів вдалося зменшити кількість фенолів на 60% (з 358 мг / л до 143), а роданидів на 94% (з 536 мг/л до 32 мг/л). Вдалося також знизити концентрацію аміаку (NH_3) на 37% (з 57 мг/л до 35,7 мг/л), при обробці розчину NH_4NO_3 у воді та інактивувати 100% бактерій групи *E.coli* з вихідною концентрацією 10^6 КУО/см³ (КУО – колоніє-утворюючих одиниць) при обробці водопровідної води такими розрядами. Наведені результати досліджень вказують на великі можливості і перспективи для використання високовольтних імпульсних розрядів у різних технологіях. Перспективним є створення та впровадження установок із використанням газорозрядних методів для знезараження і очищення стічних вод, басейнів, доочистки питної води, глибинних вод, очищення і конверсії газових викидів. *Ключові слова:* навколишнє середовище, високовольтні імпульсні розряди, очищення стічних вод.

Disinfecting water treatment and purification, neutralization and conversion of gas emissions from enterprises using high-voltage pulse discharges. Boyko N., Makogon A. The ecological state of water resources, the environment, and drinking water in Ukraine is at an unsatisfactory level due to emissions of untreated or insufficiently treated wastewater, toxic gas emissions from industrial and municipal enterprises, and outdated water supply systems for consumers. This situation requires the development and implementation of energy-efficient technologies for wastewater treatment, purification of gas emissions, and after-treatment of drinking water. The gas-discharge, plasma technologies are of great interest in this direction. NTU "KhPI" created a facility for the conversion (steam reforming) of coke oven gas emissions (both direct and reverse) using pulsed discharges (corona and barrier). The installation was tested in 2012 at the Yasinovsky Coke and Chemical Plant (YAKHZ) (Makeevka city, Ukraine). In addition, the effect of micro- and nanosecond discharges in gas bubbles on water used in coke production was experimentally investigated. As a result of the experiments, the concentration of phenols was reduced by 60% (from 358 mg / l to 143 mg / l), and of thiocyanates by 94% (from 536 mg / l to 32 mg / l). It was also possible to reduce the concentration of ammonia NH_3 by 37% (from 57 mg / l to 35.7 mg / l), by

treating a solution of NH_4NO_3 in water and inactivate 100% of the bacteria of the E. coli group with an initial concentration of 106 CFU / cm^3 (CFU – colony-forming units) in the treatment of tap water with such discharges. The above research results indicate great opportunities and prospects for the use of high-voltage pulsed discharges in various technologies. The creation and implementation of installations using gas-discharge methods for disinfecting and treating wastewater, pools, after-treatment of drinking water, deep water, and the purification and conversion of gas emissions are promising. *Key words*: environment, high-voltage pulsed discharges, wastewater treatment.

Постановка проблемы. Современное экологическое состояние водных ресурсов Украины является неудовлетворительным, в том числе из-за сбросов неочищенных или недоочищенных сточных вод коммунальных и промышленных предприятий, что непосредственно влияет на качество грунтовых вод и экосистему в целом [1].

По данным Государственного агентства водных ресурсов Украины [2] на 2018 год главными загрязнителями в стране стали:

1. АК «Киеводоканал» – объем сброшенных загрязненных сточных вод составляет 283,3 млн куб. м.
2. Меткомбинат «Азовсталь» (Мариуполь) – 139,8 млн куб. м.
3. «Днепропетровский меткомбинат» (Каменское) – 64, 57 млн куб. м.
4. «Запорожсталь» – 53,87 млн куб. м.
5. КП «Днепрводоканал» – 53, 02 млн куб. м.

Две трети основных загрязнителей расположены в пяти областях: Днепропетровская – 24, Донецкая – 19, Львовская – 7, Харьковская – 7, Луганская – 6. Около 75% крупнейших предприятий с наибольшим количеством сбросов сточных вод относятся к коммунальной отрасли. Помимо всего прочего устаревшие системы водоснабжения потребителей на 60–70% негативно сказывается на качестве питьевой воды.

По результатам исследований качества водопроводной воды в Харькове и в области «Харьковским областным лабораторным центром Министерства здравоохранения Украины» [3] в 2018 году выявлено, что не все образцы соответствуют нормам.

В Харькове из 161 пробы 2,5% не соответствует нормам: превышена мутность в 1,4 раза, цветность в 1,2 раза, содержание кремния в 2,6 раз, а по микробиологическому показателю – 0,6% .

В Харьковской области из 1 594 проб нормам не отвечают 18,9% по таким критериям, как общая жесткость, мутность, цветность, запах, привкус, содержание железа, аммиака, сульфатов, хлоридов, сухого остатка, кремния. В некоторых районах процент критически высок, например, в Близнюковском районе – 55,6%, Боровском – 45,8%, Сахновщинском – 44,4%, Змиевском – 40,3%, Печенежском – 38,5%, Чугуевском – 33,3%.

По микробиологическим показателям в целом по Харьковской области не соответствует норме 4,4% образцов. При этом не соответствуют норме в Сахновщинском районе – 58%, Лозовском – 28%, Купянском – 13%, Близнюковском – 15% образцов от общего количества заборов воды.

По результатам исследований той же лаборатории в 2019 году из 57 проб природных источников

Харькова по санитарно-химическим показателям не соответствует –15,8%, по микробиологическому показателю –17,9% образцов.

По Харьковской области из 2и278 проб воды из колодцев и источников предельно-допустимая концентрация нитратов выше нормы в 44% случаев, а микробиологический показатель в 28% образцов.

По результатам шестого национального сообщения Украины по изменению климата [4], подготовленного во исполнение статей 4 и 12 Рамочной конвенции ООН об изменении климата и статьи 7 Киотского протокола, представлены данные о тенденциях выбросов предприятий шести газов прямого действия: диоксида углерода (CO_2), метана (CH_4), закиси азота (N_2O), гидрофторуглеродов (ГФУ), перфторуглеродов (ПФУ) и гексафторида серы (SF_6). Выбросы CO_2 в энергетике и промышленности в 1990 г. составляли 719 млн т. и снизились к 2011 г. до 305 млн т. В 2011 г. выбросы CO_2 возросли на 6% по сравнению с 2010 г. 95% выбросов CO_2 связаны с использованием ископаемых топлив в процессах сжигания или в технологических процессах. Выбросы CH_4 являются вторыми после CO_2 по доле в суммарном объеме. В 2011 г. они составили 63,3 млн т., выбросы закиси азота – 32,06 млн т., а гидрофторуглеродов, перфторуглеродов и гексафторида серы в Украине 0,2% от общих выбросов на 2011 г. Такая ситуация требует разработки и внедрения энергоэффективных технологий обеззараживающей обработки и очистки воды и газовых выбросов.

Связь авторских разработок с важными научными и практическими задачами. Работа по данному направлению проводится на кафедре «Инженерная электрофизика» в НТУ «ХПИ» в рамках научно-исследовательских тем Министерства образования и науки Украины: «Исследование новых энергоэффективных методов обработки веществ, в том числе воды, с использованием высоковольтной техники» (номер госрегистрации № 0118U001573), «Исследование электрофизических процессов при проектировании и эксплуатации установок традиционной и нетрадиционной высоковольтной энергетики» (номер госрегистрации № 0116U000878), «Энергоэффективная технология длительного хранения пищевых продуктов и очистки воды на основе комплекса высоковольтных импульсных воздействий» (номер госрегистрации № 0115U000531).

Анализ последних исследований и публикаций. Хорошо себя зарекомендовал при обработке воды такой метод, как озонирование [5–7]. Его преимущество: озон не меняет pH воды, эффективно инактивирует микроорганизмы, вырабатывается на

месте, не требуя хранения и перевозки. Недостатки: дороговизна, токсичность озона, образование побочных продуктов окисления, не влияет на химически стойкие соединения.

Нашел применение также экологичный, безопасный метод очистки воды при помощи ультрафиолета [7; 8]. Ультрафиолет эффективно инактивирует большинство видов бактерий. Основной недостаток – зависимость эффективности очистки ультрафиолетом от мутности воды.

Одна из перспективных и активно развивающихся в последнее время технологий – обработка воды при помощи микро- и наносекундных разрядов непосредственно вблизи воды или в газовых пузырях в ней [9–11].

Электрические разряды в газовых пузырях приводят к различным физико-химическим процессам, плазмохимическим реакциям, к образованию активных частиц с высоким окислительным потенциалом, таких как озон – 2,07 В, пероксид водорода – 1,77 В, атомарный кислород – 2,42 В, гидроксил ОН – 2,85 В [11], возникновению широкополосного электромагнитного излучения, сильного импульсного электрического поля, что обеспечивает эффективную инактивацию микроорганизмов в воде и очистку ее от химических загрязнений.

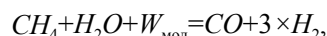
Цель. Показать перспективность и конкурентоспособность энергоэффективных технологий на основе высоковольтных импульсных разрядов для обеззараживающей обработки и очистки воды, очистки газовых выбросов предприятий от нежелательных, токсичных газовых примесей, для конверсии газовых выбросов.

Изложение основного материала. Авторами ведутся исследования по разработке и внедрению энергоэффективных установок для очистки сточных вод, газовых выбросов коммунальных и промышленных предприятий, доочистке питьевой воды при помощи импульсных высоковольтных разрядов.

На рис. 1 приведена блок-схема установки по конверсии (паровому риформингу) выбросов коксового газа (как прямого, так и обратного) в синтез-газ (смесь

водорода и окиси углерода) с использованием импульсных разрядов (коронного и барьерного) [12]. Апробация установки проведена в 2012 году на Ясиновском коксохимическом заводе (ЯКХЗ) (город Макеевка, Украина). На рис. 1 показаны следующие обозначения: 1 – вход коксового газа из стояка или подающего патрубка в установку для парового риформинга (конверсии), 2 – патрубок для отвода части коксового газа из стояка или подающего патрубка в экспериментальную установку для риформинга, 3 – задвижка, 4 – патрубок с отводом для ввода водяного пара, 5 – вход водяного пара в установку, 6 – инжектор парогазовой смеси, 7 – патрубок для нагрева парогазовой смеси, 8 – нагреватель парогазовой смеси, 9 – патрубок-отвод для отбора проб газа до реакторов, 10, 15 – высоковольтные изоляторы, 11 – реактор с коронным разрядом, 12, 13 – генераторы высоковольтных импульсов, 14 – реактор с барьерным разрядом, заполненный катализатором, 16 – патрубок для отвода газа после реакторов, 17 – заслонка (шибер), 18 – выход газа после риформинга в реакторах (здесь производится отбор проб для определения компонентного состава газа после реакторов).

В реакторах происходит паровой риформинг по известной реакции:



где $W_{\text{мол}}$ – вводимая удельная энергия, приходящаяся на одну молекулу.

Результаты эксперимента в заводских условиях приведены в таблице 1.

На рис. 2 показана блок-схема экспериментальной установки для обеззараживающей обработки и очистки воды при помощи микро- и наносекундных разрядов в газовых пузырях.

По схеме на рис. 2 компрессор обеспечивает подачу газовой смеси в реактор. Насос перекачивает воду из реактора со скоростью до 120 л/час. Из бака с водой происходит подача обрабатываемого материала. Микро- и наносекундные разряды в газовых пузырях формируются генератором высоковольтных импульсов (ГВИ). Успешно проверен вариант работы

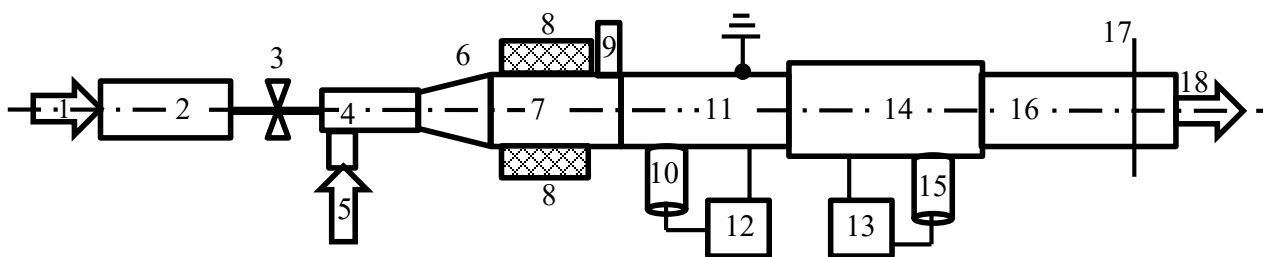


Рис. 1. Блок-схема конверсии (парового риформинга) коксового газа в синтез-газ

Таблица 1

Место отбора	Состав газа, проценты объемные						
	CO ₂	O ₂	C _m H _n	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
До реакторов	1,0	0,7	2,3	6,3	60,4	26,0	3,3
После реакторов	4,5	0,6	0,0	2,6	83,3	7,8	1,2

схемы при дополнительном использовании генератора озона (ГО) для барботирования воды озонем и получения разрядов в воздушно-озоновых пузырях.

В работе [13] экспериментально исследовано влияния микросекундных разрядов в газовых пузырях на обработку воды, использованную в коксовом производстве, с целью ее очистки от фенолов и роданидов. По данным лаборатории Харьковского коксового завода фенолов уменьшено на 60% (с 358 мг/л до 143), а роданидов на 94% (с 536 мг/л до 32 мг/л). Частота следования разрядов достигала 10000 имп/с при амплитуде импульсов напряжения на реакторе в виде газового пузыря и слоя воды 8 кВ.

В [14] показана возможность использования полученных наносекундных импульсов в газовых пузырях в воде для уменьшения концентрации аммиака NH_3 на 37% (с 57 мг/л до 35,7 мг/л) при обработке раствора NH_4NO_3 в воде в течение $t=18$ мин импульсами длительностью $t_p \approx 60$ нс, со средней амплитудой импульсов напряжения $U \approx 30$ кВ, средней амплитудой импульсов тока $I \approx 25$ А, частотой следования $f_{\text{рп}} \approx 2381$ имп/с. При обработке 3 л водопроводной воды, обсемененной бактериями *E.coli*

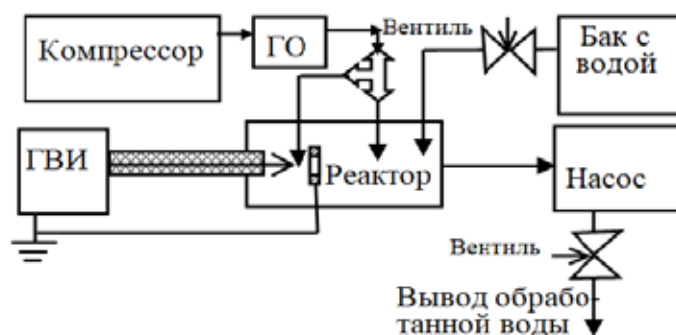


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки

с концентрацией 10^6 КОЕ/см³, при помощи таких же импульсов в течение 7 минут по данным лаборатории КП «Санэпидсервис» (г. Харьков), достигнута 100 - процентная инактивация бактерий [15].

Перспектива использования результатов исследований. Приведенные результаты исследований указывают на большие возможности и перспективы использования высоковольтных импульсных разрядов в различных технологиях. Перспективным является создание и внедрение установок с использованием газоразрядных методов для очистки сточных вод, бассейнов, доочистки питьевой воды, глубинных вод, очистки газовых выбросов.

Литература

1. Моніторинг та екологічна оцінка водних ресурсів України. URL: <http://monitoring.davr.gov.ua/EcoWaterMon/GDKMap/Index> (дата обращения: 28.09.2019).
2. Держводагенство. ТОП-100 найбільших підприємств-забруднювачів вод у 2018 році. URL: <https://www.davr.gov.ua/news/top100-najbilshih-pidpriyemstvzabrudnyuvachiv-vod-u-2018-roci> (дата обращения: 28.09.2019).
3. Державна установа «Харківський обласний лабораторний центр Міністерства охорони здоров'я України». URL: <http://labcenter.kh.ua/> (дата обращения: 28.09.2019).
4. Шосте національне повідомлення України з питань зміни клімату / Державне агентство екологічних інвестицій України. Міністерство надзвичайних ситуацій України. Національна академія наук України. Український науково-дослідний гідрометеорологічний інститут. 2013. 306 с.
5. Белых И.А., Высеканцев И.П., Грек А.М., Сакун О.В., Марушенко В.В. Токсическое действие озона на микроорганизмы *Staphylococcus aureus*, дрожжеподобные грибы *Candida albicans* и споровые формы *Bacillus subtilis*. *Современные проблемы токсикологии*. 2010. С. 45–49.
6. Цхе А.А. Интенсификация процессов очистки воды и аппараты для их реализации: автор. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. Томск, 2013. 22 с.
7. Гончарук В.В., Кучерук Д.Д., Самсоны-Годоров А.О., Скубченко В.Ф. Современные технологии очистки воды. *Наука та інновації*. 2006. № 5. С. 66–77.
8. Жолдакова З.И., Тульская Е.А., Костюченко С.В., Ткачев А.А. Ультрафиолетовое обеззараживание как элемент многобарьерной схемы очистки воды для защиты от патогенов, устойчивых к хлорированию. *Гигиена и санитария*. 2017. С. 531–535. DOI: <http://dx.doi.org/10.1882/0016-9900-2017-96-6-531-535>.
9. Kruszelnicki J., M. Lietz A., J. Kushner M. Atmospheric pressure plasma activation of water droplets. *Journal of Physics D: Applied Physics*. №36. P. 1–77. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab25dc>.
10. Gershman S., Mozgina O., Belkind A., Becker K., and Kunhardt E. Pulsed Electrical Discharge in Bubbled Water. *Contributions to Plasma Physics*. 2007. Vol. 46. №. 1–2. P. 1–7. DOI: 10.1002/ctpp.200710002.
11. Bo Jiang, Jingtang Zheng, Shi Qiu, Mingbo Wu, Qinhui Zhang, Zifeng Yan, Qingzhong Xue. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation. *Chemical Engineering Journal*. 2014. P. 348–368.
12. Бойко Н.И., Евдошенко Л.С., Иванов В.М., Коняга С.Ф. Электротехнология получения синтез-газа с использованием объемных высоковольтных импульсных разрядов: коронного и барьерного. *Електротехніка і електромеханіка*. 2014. № 4. С. 44–49.
13. Бойко Н.И., Макогон А.В. Экспериментальная установка для очистки воды при помощи разрядов в газовых пузырях. *Технічна електродинаміка*. 2017. № 5. С. 89–95. DOI: <https://doi.org/10.15407/techned2017.05.089>.
14. Boyko N.I., Makogon A.V. Experimental Plant for Water Purification with the Help of Discharges in Gas Bubbles. *Technical electrodynamics*. 2017. № 5. P. 89–95. DOI: 10.20998/2074-272X.2017.4.08.
15. Бойко Н.И., Макогон А.В. Микро- и наносекундные разряды в газовых пузырях для обеззараживания и очистки воды. *Електротехніка і електромеханіка*. 2019. № 3. С. 50–54. DOI: 10.20998/2074-272X.2019.3.08.