

## ПЕРСПЕКТИВЫ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОДЫ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИСКРОВОГО И БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДОВ

*Р. В. Якушин\**, *В. А. Колесников*, *Е. С. Бабусенко*, *В. А. Бродский*,  
*И. Н. Соловьева*, *А. В. Перфильева*, *В. А. Головина*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия, \*e-mail: Danchemist@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.03.2017 г.

Разработаны плазмохимические реакторы, реализующие обработку электроразрядной плазмой барьерного разряда жидких сред. Проведено исследование влияния искрового и барьерного разрядов на воду, содержащую вегетативные клетки основных групп микроорганизмов — грамотрицательных и грамположительных бактерий *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* и *Saccharomyces cerevisiae*. Показано снижение концентрации жизнеспособных клеток этих микроорганизмов после обработки суспензий электроразрядной плазмой и подтверждена принципиальная возможность применения метода для обеззараживания воды. Метод является эффективной альтернативой традиционным методам реагентной обработки и позволяет обеззараживать воду, содержащую нежелательные микроорганизмы, до уровня питьевой воды.

*Ключевые слова:* искровой разряд, барьерный разряд, низкотемпературная плазма, обеззараживание воды.

### ВВЕДЕНИЕ

Содержание микроорганизмов в природных водах определяется характером и происхождением источника или скважины, а также рядом факторов, влияющих на жизнеспособность микроорганизмов — наличием органических веществ и растворенных солей, рН и температурой воды, концентрацией растворенного кислорода [1, 2].

В последние годы все чаще регистрируются вспышки кишечных заболеваний, вызванных потреблением воды, зараженной патогенными микроорганизмами. С водой могут передаваться бактериальные, вирусные и протозойные инфекции (холерный вибрион, сальмонеллы, энтеровирусы, ротавирусы, кишечные амебы, лямблии) [1-3].

Развиваясь в организме человека и животных в вегетативной форме, возбудители инфекций выделяются во внешнюю среду в виде цист, защищенных плотной оболочкой от внешнего агрессивного воздействия. Попадая в водоем в результате сбросов бытовых и сельскохозяйственных стоков, вод с прилегающих территорий в паводковый период и во время

ливневых дождей, они могут длительное время представлять потенциальную опасность [2].

Таким образом, остро встает вопрос выбора как источников водоснабжения, так и методов очистки с учетом высокой жизнеспособности отдельных видов патогенных микроорганизмов в воде, поступающей на водозаборные сооружения.

Известно, что на таких предварительных стадиях подготовки воды, как осветление, отстаивание и фильтрование, удаляется лишь до 90% основных микроорганизмов, что не соответствует санитарно-эпидемиологическим показателям водопроводной и питьевой воды, и требует ее дополнительного обеззараживания [2, 3].

Из наиболее распространенных методов обеззараживания воды, разделяемых на реагентные и безреагентные, применяют окислительную дезинфекцию воды. В качестве окислителей используют хлор и его производные – диоксид хлора, гипохлорит натрия и кальция, а также озон, реже пероксид водорода и перманганат калия [2]. На практике предпочтение отдается хлорированию и озонированию в зависимости от расхода и качества обрабатываемой воды, а также предъявляемых к ней требований.

Реагентные методы имеют ряд известных недостатков, в том числе высокую токсичность окислителей, образование токсичных продуктов неполного окисления.

В настоящее время особое внимание уделяется развитию высокоэффективных окислительных технологий водоподготовки, в которых отсутствует введение в воду химических веществ. К безреагентным относятся методы обработки воды, воздействие в которых осуществляется посредством высокоэнергетических внешних полей – ультрафиолетового и ультразвукового излучения, кавитации и импульсных электрических разрядов различной природы [4].

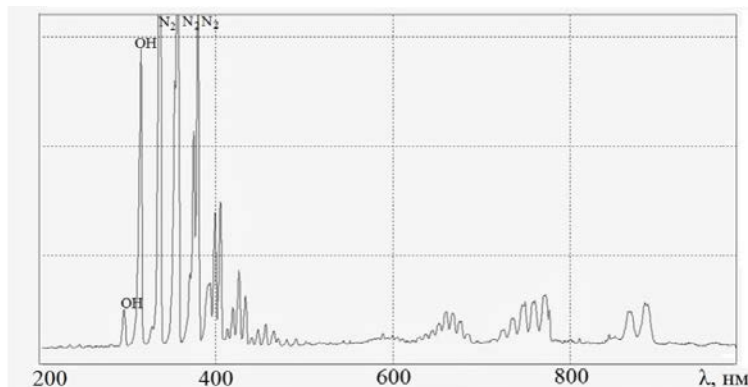
Одним из физико-химических методов, обладающих оптимальным сочетанием факторов для проведения эффективного обеззараживания воды и не требующих введения химических реагентов, является метод электроразрядной обработки воды, где разряд реализуется на границе газовой фазы непосредственно вблизи поверхности жидкости. Разряд возбуждается путем приложения разницы потенциалов на электродные элементы специализированного реактора [5, 6].

Основными окислителями при использовании электроразрядной обработки являются продукты ионизации газовой фазы и диссоциативного распада воды: гидроксил-радикалы, гидропероксид-радикалы и различные формы атомарного кислорода. В результате рекомбинации радикалов возможно образование озона и пероксида водорода.

В опубликованных авторами более ранних работах [4, 7, 9] представлены результаты исследования эффективности электроразрядного окисления ионов металлов переменной валентности и деструкции органических веществ.

Также было установлено, что химическая активность электроразрядной плазмы является результатом комплекса процессов, протекающих при нахождении обрабатываемой жидкости в зоне электрического поля. В электроразрядной плазме искрового и барьерного разрядов протекает ряд взаимодействий, представляющих собой элементарные процессы возбуждения, ионизации молекул и рекомбинации активных заряженных частиц.

На рис. 1 приведен спектр излучения разряда, возбуждаемого в разработанном лабораторном реакторе барьерного разряда. Основное излучение разряда сконцентрировано в спектральном диапазоне от 300 до 500 нм и представлено полосами излучения гидроксильной группы OH, азота N<sub>2</sub>, а также оксида азота NO.



**Рис. 1.** Эмиссионный спектр разряда, возбуждаемого в лабораторном реакторе барьерного разряда.

Ключевое влияние на эффективность введения активных частиц в обрабатываемую жидкость оказывает конструкция реактора электроразрядной обработки.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

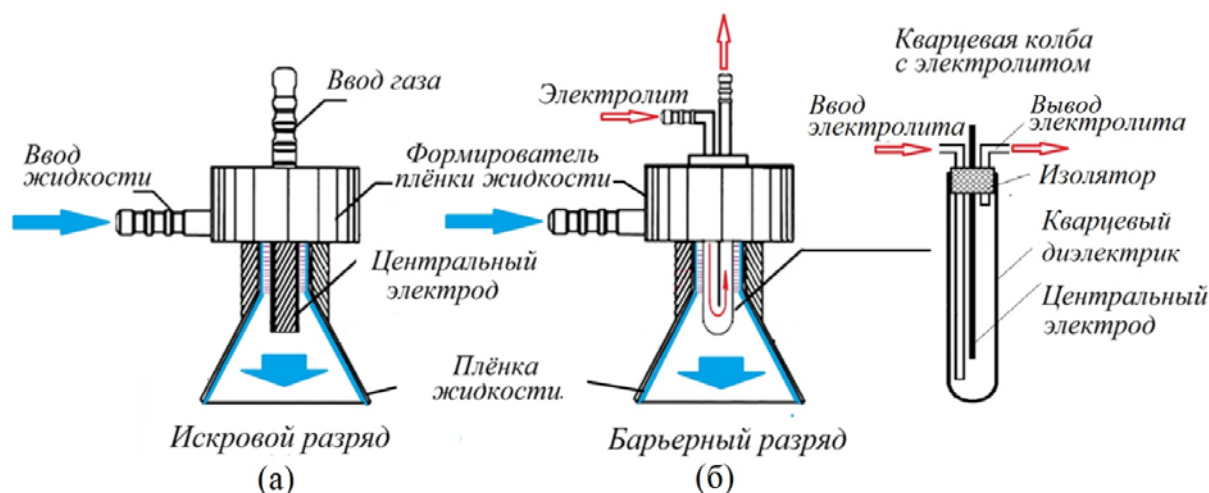
В данной работе приведены результаты исследований, проведенных с использованием лабораторного образца реактора искрового разряда (Патент РФ 2538252), а также разработанных авторами статьи реакторов электроразрядной плазмы, реализующих обработку барьерным разрядом (Патент РФ 161968).

Для поведения исследований была создана стендовая установка электроразрядной обработки жидкости, в состав которой входили следующие основные элементы: плазмохимический реактор, высоковольтный источник тока, насос, накопительные емкости.

Используемые реакторы реализуют воздействие электроразрядной плазмы на тонкую пленку воды, сформированную путем тангенциального ввода жидкости в зону реакции (рис. 2) [8]. Электрические разряды возбуждаются в пространстве между центральным электродом и корпусом реактора. В зависимости от материала, из которого выполнен центральный электрод, возможно возбуждение различных типов электроразрядов – искрового при проводящем электроде (рис. 2 а) и барьерного при диэлектрическом центральном электроде (рис. 2 б) [4, 6, 7]. Искровой разряд позволяет достигать большего энерговклада на единицу объема разряда, но при

этом разряд возникает на небольшом участке поверхности электродов. Барьерные микроразряды возникают одновременно по всей поверхности диэлектрического барьера и, соответственно, электродов, что позволяет обеспечить равномерность обработки жидкости.

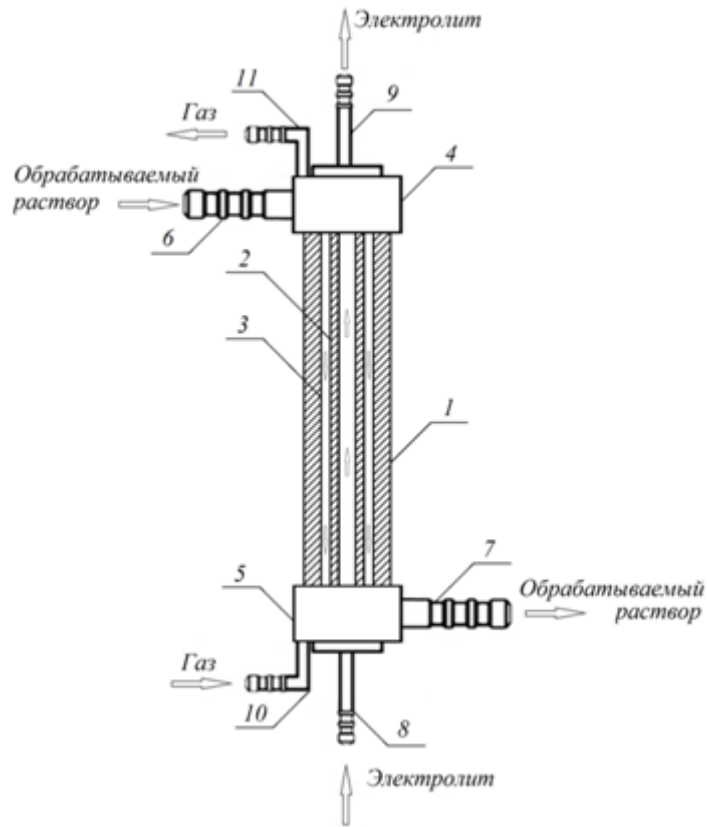
Формирование электрического поля в реакторе обеспечивали за счет подведения напряжения от высоковольтного источника импульсного тока. Частота переменного напряжения на выходе источника тока составляла 45 кГц, амплитуда 6 кВ при возбуждении барьерного разряда и до 2,5 кВ при возбуждении искрового (падение напряжения).



**Рис. 2.** Схема реактора обработки воды: а – лабораторный реактор искрового разряда [8]; б – лабораторный реактор барьерного разряда [7].

В данной работе проводили обработку модельных растворов в разработанных лабораторном (рис. 2б) и стендовом (рис. 3) реакторах барьерного разряда, а также лабораторном реакторе искрового разряда (рис. 2а).

На схеме ректора, приведенной на рис. 3, обозначены направления движения основных потоков. Обрабатываемый раствор поступает в реактор через штуцер ввода обрабатываемой жидкости 6 и попадает в формирователь пленочного потока жидкости 4. Далее тонкая пленка обрабатываемой жидкости 3 стекает по внутренней поверхности корпуса реактора, являющегося внешним электродом 1. Электрический разряд возбуждается между внутренним электродом, покрытым полимерным диэлектриком 2, и поверхностью жидкости 3. Кроме тонкой пленки жидкости межэлектродное пространство заполнено газом (кислород воздуха), подающимся через штуцер ввода газа 10 и выводящимся через штуцер вывода газа 11. С целью отведения тепла из зоны возбуждения разряда внутри металлического электрода с полимерным диэлектрическим покрытием 2 предусмотрен проток охлаждающего электролита, вводимого через штуцер ввода охлаждающего электролита 8 и выводимого через штуцер вывода охлаждающего электролита 9. Обработанная барьерным разрядом жидкость собирается в коллекторе 5 и далее выводится из реактора.

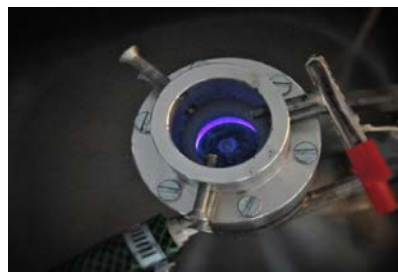


**Рис. 3.** Схема стендового реактора обработки воды барьерным разрядом: 1 – электрод внешний цилиндрический; 2 – электрод внутренний металлический с полимерным диэлектрическим внешним покрытием, заполненный электролитом; 3 – пленка обрабатываемой жидкости; 4 – формирователь пленочного потока жидкости; 5 – коллектор обрабатываемой жидкости; 6 – штуцер ввода обрабатываемой жидкости; 7 – штуцер вывода обработанной жидкости; 8 – штуцер ввода охлаждающего электролита; 9 – штуцер вывода охлаждающего электролита; 10 – штуцер ввода газа; 11 – штуцер вывода газа.

Общий вид применяемых реакторов обработки жидкости искровым и барьерным разрядами представлен на рис. 4.



а



б



в

**Рис. 4.** Реакторы электроразрядной обработки воды: а – лабораторный реактор искрового разряда; б – лабораторный реактор барьерного разряда; в – стендовый реактор барьерного разряда.

В настоящем исследовании в качестве модельных объектов использовали микроорганизмы основных групп – грамотрицательные и грамположительные

вегетативные клетки бактерий *Escherichia coli* (кишечная палочка), *Bacillus subtilis* (сенная палочка) и дрожжевые грибы *Saccharomyces cerevisiae* (предоставлены кафедрой биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева).

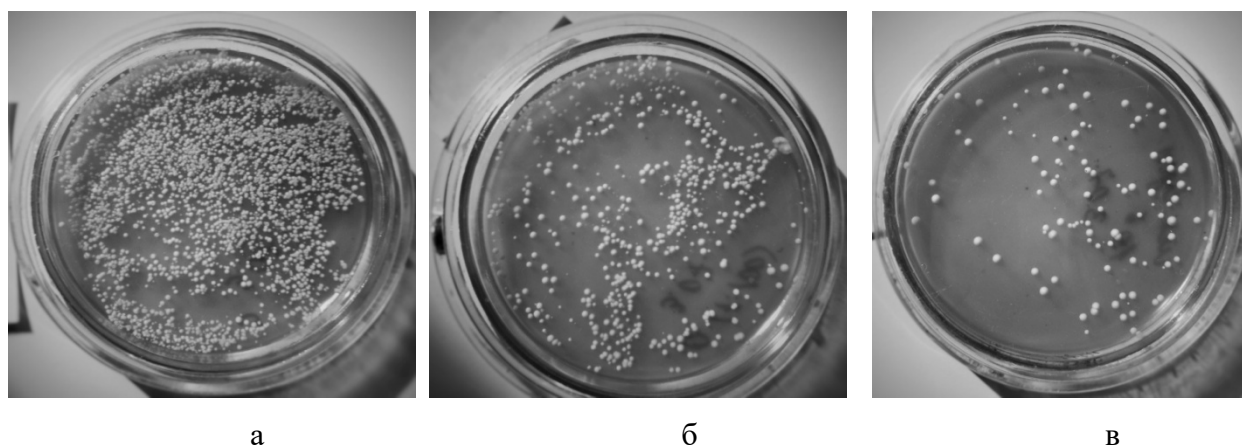
Данные микроорганизмы характеризуются различной устойчивостью к действию реагентных и безреагентных методов. Наиболее устойчивым является *Escherichia coli*, поэтому штамм кишечной палочки используют в качестве санитарно-показательного микроорганизма при оценке эффективности обеззараживания воды тем или иным методом [2].

Показатель индекса колониобразующих единиц (КОЕ) – стандартный показатель, указывающий на число бактерий, образующих колонии в 1 мл, определяли по методу Коха. Проводили высев проб на агаризованные среды и инкубировали в термостате в течение 72 часов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты обеззараживания модельных растворов в разработанных реакторах электроразрядной обработки представлены в табл. 1.

На рис. 5 приведены фотографии выполненных высевок, наглядно демонстрирующих сокращение числа КОЕ (дрожжевых грибов) на 1 см<sup>3</sup> воды, после обработки искровым (рис. 5 б) и барьерным (рис. 5 в) разрядом.



**Рис. 5.** Фотографии чашек Петри с колониями дрожжевых грибов (*S. cerevisiae*): а – высев исходной суспензии; б – высев суспензии после 10 циклов обработки искровым разрядом; в – высев суспензии после 10 циклов обработки барьерным разрядом.

Было определено, что эффективность обеззараживания воды, содержащей санитарно-показательные микроорганизмы в концентрациях, считающихся крайне высокими ( $10^4$ – $10^6$  КОЕ/см<sup>3</sup>), превышает 99%, что дает возможность рассматривать метод электроразрядной обработки в качестве эффективной альтернативы существующим методам реагентной обработки. Однако для дальнейших исследований остается вопрос определения возможностей метода при низких концентрациях микроорганизмов в обрабатываемой воде.

**Таблица 1.** Результаты обработки модельных растворов, содержащих микроорганизмы, в лабораторном реакторе искрового разряда, лабораторном и стендовом реакторах барьерного разряда через 10 циклов

Объект	Исходная концентрация, КОЕ/см <sup>3</sup>	Концентрация после обработки в лабораторном реакторе искрового разряда, КОЕ/см <sup>3</sup>	Концентрация после обработки в лабораторном/стендовом реакторе барьерного разряда, КОЕ/см <sup>3</sup>	СанПиН 2.1.4.1116-02 Общее микробное число*, КОЕ/см <sup>3</sup>
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	5·10 <sup>4</sup>	< 10 <sup>3</sup>	< 10 <sup>2</sup>	< 10 <sup>2</sup>
<i>Bacillus subtilis</i>	1·10 <sup>4</sup>	< 10 <sup>3</sup>	< 10 <sup>2</sup>	
<i>Escherichia coli</i>	7·10 <sup>6</sup>	< 10 <sup>2</sup>	< 10	

\* Общее микробное число при температуре 22°С.

Совершенствование технологий очистки воды неразрывно связано с ужесточением норм и стандартов, регламентирующих состав и предельные концентрации веществ в очищенной воде.

Результаты исследования дают представление об эффективности метода электроразрядной обработки воды, реализуемого в разработанных реакторах искрового и барьерного разряда, воздействующих на воду в проточном режиме.

Показано, что применение электроразрядной обработки позволяет достигать значения эффективности обеззараживания модельных растворов, регламентированные СанПиН 2.1.4.1116-02 (для питьевой воды).

Эффективность обработки находится в зависимости от времени контакта обрабатываемой жидкости с зоной разряда, что соответствует кратности обработки жидкости в реакторе. Увеличение времени контакта жидкости с зоной разряда может быть достигнуто варьированием технологических характеристик и конструкционных параметров реакторов.

В таблице 2 приведены сравнительные параметры опытно-промышленной установки интенсификации окислительно-восстановительных процессов в водных растворах искровым разрядом, барьерным разрядом и методом озонирования.

**Таблица 2.** Сравнительные параметры опытно-промышленной установки интенсификации окислительно-восстановительных процессов в водных растворах искровым разрядом, барьерным разрядом и методом озонирования

Параметр	Искровой разряд	Барьерный разряд	Озонирование
Скорость обработки, м <sup>3</sup> /ч	0,6-2	0,6-2	1-10
Удельная мощность, кВт·ч/м <sup>3</sup>	до 2,0	до 0,1	2-8
Себестоимость руб/1 м <sup>3</sup> , (по тарифам на 2015 г.)	10-15	1-5	10-40

Таким образом, плазменная обработка интенсифицирует окислительно-восстановительные процессы в системах, содержащих ионы металлов переменной валентности, органические и биологические объекты, что может быть полезным при решении комплексных задач очистки воды и в конкретных производственных целях. Энергоэффективность, экологическая безопасность, многофакторность воздействия и высокие скорости протекания процессов способны обеспечить высокий уровень конкурентной способности данного метода водоочистки, однако его эффективное использование требует понимания механизмов протекающих реакций и оптимизации конструкционных решений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 годы» ГК № 14.577.21.0174 уникальный идентификатор RFMEFI57715X0174.*

#### Список литературы:

1. Рахманин Ю.А. // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2009. № 1 (15). С. 86.
2. Кузубова Л.И., Кобрин В.Н. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование): Аналит. обзор / СО РАН, ГННТБ, НИОХ. Новосибирск, Сер. «Экология». Вып. 42. 1996. 132 с.
3. Белинский В.В., Божко И.В., Чарный Д.В. // Технич. электродинамика. 2010. № 3. С. 21.
4. Yakushin R.V., Kolesnikov V.A., Brodskiy V.A., Ofitserov E.N., Chistolinov A.V. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. No. 8. P. 1338.
5. Shutov D.A., Smirnov S.A., Bobkova E.S., Rybkin V.V. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2015. V. 35. No. 4. P. 639.
6. Dors M., Metel E., Mizeraczyk J., Marotta E. // Int. Journal Plasma Environ. Sci. Technol. 2008. V. 2. No. 1. С. 34.
7. Патент РФ 161968, 2016.
8. Патент РФ 2538252, 2015.
9. Якушин Р.В., Бродский В.А., Колесников В.А., Чистолинов А.В., Певгов В.Г. // Вода: химия и экология. 2014. № 3 (69). С. 89.



# PROSPECTS OF WATER DISINFECTION BY MEANS OF SPARK AND BARRIER DISCHARGES

*R. V. Yakushin\**, *E. S. Babusenko*, *V. A. Kolesnikov*, *V. A. Brodsky*,  
*I. N. Solov'eva*, *A. V. Perfil'eva* and *V. A. Golovina*

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,  
\*e-mail: Danchemist@yandex.ru

Received March 19, 2017

**Abstract** – Plasma-chemical devices of electric discharge treatment of water were developed. The paper presents the results of studying the influence of spark and barrier discharges on water containing vegetative cells of the main groups of microorganisms – gram-negative and gram-positive bacteria *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and *Saccharomyces cerevisiae*. A decrease in the concentration of viable cells of these microorganisms after the treatment of suspensions by electric discharge plasma was demonstrated, thus confirming a principle possibility of using the method for disinfecting water. The method can be an effective alternative to traditional methods of water treatment with the use of reagents, and it also allows disinfecting water containing unwanted microorganisms, up to the level of drinking water.

*Keywords:* spark discharge, barrier discharge, low-temperature plasma, water disinfection.