

## ПЛАЗМЕННО-ДУГОВАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ

С.В. Петров<sup>1</sup>, Хомма Масато<sup>2</sup>, Д. И. Рубец<sup>1</sup>, О.Н. Терещенко<sup>3</sup>,  
С.Г. Бондаренко<sup>3</sup>

1 – Институт газа НАН Украины, Киев, 2 – Global Energy Trade Co. Ltd, Токио,

3 – Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

e-mail: [vizana@voliacable.com](mailto:vizana@voliacable.com)

*В статье рассматривается плазмохимический метод очистки воды от радионуклидов и органических соединений после гидросепарации. Рассмотрены основные направления в использовании электроразрядных технологий для обеззараживания и очистки воды. Выделены основные факторы плазмы, возникающие при электрическом разряде в пузырьковой среде, и проанализирован их вклад в процессы обеззараживания и очистки воды. Приведено описание установки плазмохимической очистки воды. Рассмотрена технология гидросепарации для восстановления почв загрязненных радионуклидами.*

*Предложено комбинирование методов, основными из которых являются синтез с помощью плазмы мелкодисперсного селективного сорбента с одновременной сорбцией и соосаждением радионуклидов. При этом химический состав и морфологию наночастиц – сорбентов задавали материалом электродов. Приведена информация по основным окислителям, получаемым в плазме, и проанализированы условия прохождения окислительных реакций в очищаемой воде.*

*Для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия в работе использованы мелкодисперсные композиционные ферроцианидные сорбенты, полученные путем осаждения ферроцианида соответствующего металла в присутствии синтезированного в зоне плазменной обработки мелкодисперсных карбонатов кальция и стронция. Выполнены испытания процессов плазменного соосаждения радионуклидов Cs-137 и Sr-90 и очистки от органических соединений воды после гидросепарации почв, которые показали высокую эффективность работы плазмохимической установки.*

*Ключевые слова: очистка воды, плазмохимический метод, гидросепарация, активные соединения.*

### Введение

В промышленно развитых странах достаточно острой проблемой является обеспечение необходимого количества воды, пригодной как для обеспечения потребностей населения, так и промышленности. Объем загрязненной воды, которая сбрасывается в водные объекты, достигает величины 300 млрд. м<sup>3</sup> в год. Это ведет к ухудшению качества воды и повышению уровня заболеваемости населения. Очистка сточных вод представляет достаточно трудную технологическую задачу. Современные водоочистные сооружения представляют собой сложные многоступенчатые системы, использующие в своем функционировании разнообразные методы очистки. Физико-химические характеристики очищаемой воды, состояние и поведение примесей в ней, а зачастую также и ее целевое назначение, требует индивидуального подхода для ее очистки. В последнее время наряду с традиционными методами очистки в водоочистные сооружения вводят и новые – нетрадиционные методы очистки. Это вызвано тем, что традиционные методы не всегда могут обеспечить приемлемое качество очистки, а для его достижения требуется существенное усложнение и удорожание схемы. Кроме того, наличие небольших населенных пунктов, вахтовых поселков и их удаленность от основных транспортных магистралей требует создания небольших и недорогих установок. Потребность в таких установках существует во многих странах. Наряду с традиционными методами очистки развиваются и иные направления, такие как электрокоагуляция, озонирование, электроразрядные технологии, ультрафиолетовое

воздействие, кавитация, магнитная обработка, радиационная обработка и продвинутое окислительные технологии (АОТ), заключающиеся в комплексном воздействии на воду нескольких факторов [1].

#### **Анализ исследований и публикаций**

Анализ публикаций, посвященных технологиям водоочистки показывает, что в последние годы активно разрабатываются технологии непосредственного воздействия электрических разрядов на воду. Этот метод позволяет решить многие технологические проблемы в процессах обеззараживания воды и очистки ее от примесей.

В работах [2-5] показано, что воздействие электрического разряда на воду вызывает ее обеззараживание и разложение находящихся в ней органических соединений. Применение неравновесной плазмы электрического разряда может очищать как природную, так и сточную воду [6, 7].

Очистка и обеззараживание воды разного происхождения (или подготовка питьевой воды) плазмохимическим методом заключается в действии на воду одновременно всей совокупности факторов плазмы: высокой температуры, электрического и магнитного полей, светового излучения в инфракрасном и ультрафиолетовом областях спектра, радиочастотного излучения, ударных акустических волн, потока активных заряженных частичек [1, 4, 7- 14]. В работе [8] проведен анализ бактерицидного действия явлений, сопровождающих электрические разряды в жидкости, инициированные различными способами. Показано, что ультрафиолетовое излучение и ударная волна оказывают наиболее сильное воздействие при уничтожении бактерий.

Хорошие результаты дает использование плазмохимического метода при очистке воды от органических соединений, в частности, от фенола, нефтепродуктов и других веществ [3, 4, 9, 10,]. Так, например, за счёт повышения температуры при помощи энергии электрической дуги до 2000-2500°C процесс разложения полихлорированных дибензо-п-диоксинов завершается в течение 0.05-0.1 с. Также показано, что в экспериментах с бензолом степень его деструкции составляла не менее 99.997 %. При этом наиболее перспективным является обработка воды электрическим разрядом в системе «вода-воздух». Разряд существует не в воде, а в газовой фазе и на поверхности воды. В зоне горения разряда образуются активные частицы: радикалы, перекисные соединения, озон и другие окислители, которые потребляются непосредственно на месте производства в водо-воздушной среде [16]. Авторы отмечают, что развитая поверхность в пузырьковой среде, где на границе раздела вода-воздух идет разряд, позволяет производить глубокую очистку воды с минимальными энергетическими затратами даже при наличии высокостойких микроорганизмов и химических реагентов, дезактивация которых другими методами проблематична.

В работах [13, 14] показана конкурентоспособность схем очистки воды с использованием плазмы в комбинации с традиционными методами очистки.

При этом следует отметить, что большинство разработок на данном этапе не вышли за лабораторные масштабы. Также практически не упоминается использование плазмохимического метода для очистки воды от радионуклидов и при очистке воды после гидросепарации.

С учетом вышесказанного как универсальный метод очистки любых отходов можно назвать плазменный, основанный на инициировании различными способами электрических разрядов в жидкости. Поскольку температура плазмы выше температуры диссоциации любых молекул, это обеспечивает распад любого устойчивого соединения. Такой метод также является чрезвычайно эффективным, поскольку в плазме образуется большое количество радикалов, ионов и колебательно возбужденных молекул, что сильно ускоряет протекание химических реакций. Задача заключается в доведении состояния очищенной воды по химическим и биологическим показателям до уровня, который позволяет производить ее сброс в водоемы при полном соответствии требованиям действующих санитарных норм и минимальных энергетических затратах. Для решения указанной задачи в данном

исследовании используется особая форма объёмного (рассеянного) электрического разряда в пористой (пузырьковой) жидкости [17]. Такая среда обладает развитой поверхностью раздела фаз. Ситуация в рабочей зоне близка к обычной для плазмохимии, когда генерируемые в плазме активные частицы диффундируют к границе раздела фаз и инициируют химические превращения в растворе. Поскольку ток разряда проходит через электролит, это существенно меняет свойства границы раздела фаз плазма-жидкость. При этом плазма создаётся в исходном плазмообразующем газе (воздух, углекислый газ, их смеси и др.), содержащем пары растворителя или в паровой оболочке, возникающей внутри жидкой фазы вследствие перегретой неустойчивости. Вся энергия, закачанная в разряд, идет на уничтожение микрофлоры и разрушение химических загрязнений органического и неорганического характера. Электрический разряд в водном растворе генерирует активные соединения (активными соединениями могут быть свободные атомы, ионы, радикалы и возбужденные молекулы) и инициирует различные физико-химические процессы [4, 10, 14, 16].

Такой подход дает возможность совместить производство необходимых активных соединений и воду, подлежащую обработке, в одном месте и в одно время [1]. Это решение позволяет обеспечить одновременное воздействие на очищаемую воду активных частиц и таких факторов как ультрафиолетовое излучение, озон, электрическое и магнитное поля, кавитация и другие. Такое воздействие является очень эффективным, так как реакционная способность у образовавшихся радикалов (даже короткоживущих) очень высока. Органические соединения окисляются до углекислого газа и воды. Соли тяжелых металлов переходят в нерастворимые гидроксиды или карбонаты и выпадают в осадок, который может быть легко удален простейшей фильтрацией.

В целом, плазменный метод позволяет реализовать следующие технологии:

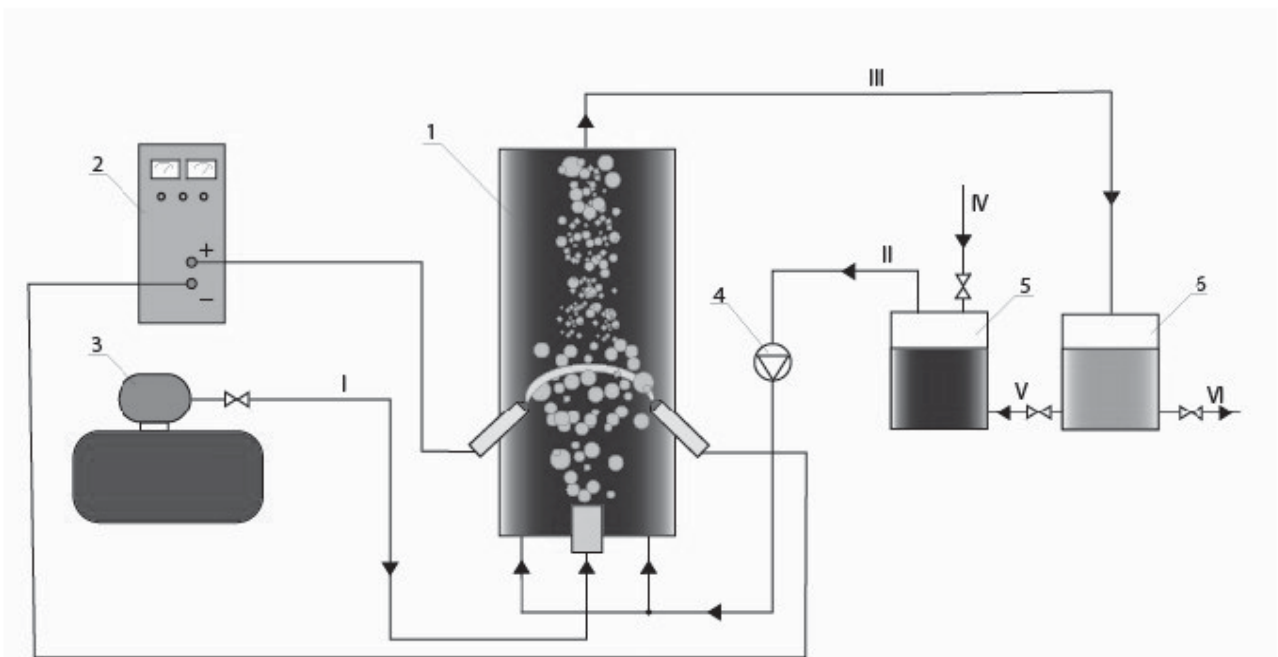
- очистку сточных и загрязнённых вод от тяжёлых металлов, органических и неорганических загрязнителей, токсических веществ, бактерий, вирусов и других микроорганизмов;
- очистку (подготовку) питьевой воды;
- активацию воды плазмой;
- извлечение из руд драгоценных, редкоземельных и цветных металлов с применением активированной плазмой воды;
- дезактивацию загрязненной радионуклидами воды.

#### **Постановка задачи**

В работе проведено обоснование и приведены результаты практической реализации технологии плазменной дезактивации загрязненной радионуклидами воды.

#### **Описание установки**

Установка очистки и обеззараживания сточных вод различного происхождения (или подготовки питьевой воды) плазмохимическим методом приведена на рис. 1.



**Рис. 1. Схема установки плазмохимической очистки воды:**

1 – плазмохимический модуль; 2 – высокочастотный инверторный источник высокого напряжения; 3 – воздушный компрессор; 4 – насос подачи загрязненной воды в модуль; 5 – емкость для загрязненной воды; 6 – емкость для обработанной воды; I – линия подачи воздуха в модуль; II – линия подачи загрязненной воды в модуль; III – линия отвода обработанной воды из модуля; IV – магистраль подачи загрязненной воды; V – подача воды на доочистку (повторная обработка); VI – магистраль отвода очищенной воды.

Установка включает в себя плазмохимический модуль (разрядная камера), через который прокачивается вода, подлежащая очистке. Жидкость прокачивается через электрический разряд с помощью циркуляционного насоса. Электроды, между которыми горит дуговой разряд в пузырьковой среде, находятся внутри реактора (погружены в жидкость). Электропитание дуги осуществляется от специального инверторного источника высокого напряжения. Установка обеспечена системами подачи жидкости и газа, а также средствами контроля и регулирования.

Очистка и обеззараживание сточных вод различного происхождения плазмохимическим методом заключается в действии на воду или водный раствор одновременно всей совокупности факторов плазмы: высокой температуры; электрического и магнитного полей; светового излучения; радиочастотного излучения; ударных акустических волн, потока заряженных частиц. Электрический разряд в водном растворе генерирует окислители и инициирует различные физико-химические процессы. В результате действия на водные потоки как отдельных факторов, так и синергетических эффектов на выходе комплекса выходит обеззараженная чистая вода, заданного уровня обессоливания, и твердый нерастворимый осадок, который удаляется фильтрованием. В состав установки можно включить различные по мощности модули обработки воды (плазмохимические реакторы). Монтируя эти модули параллельно или последовательно, можно увеличивать или уменьшать объемы обработки воды, а также и степень ее обработки в зависимости от выходных данных жидкости, которая очищается, и по желанию конкретного заказчика. Комбинировать набор модулей можно и так, чтобы получать на выходе необходимое количество воды, параметры которой отвечают стандартам.

#### **Результаты исследований и их обсуждение**

Ниже приведено обоснование и результаты практической реализации технологии плазменной дезактивации загрязненной радионуклидами воды. Проблема радиоактивных

отходов является одним из «проклятых» вопросов ядерной деятельности вообще и ядерной энергетики в частности [18]. В поисках её решения выполнено колоссальное количество работ, создано множество технологий, которые невозможно не только рассмотреть, но и кратко обозначить в одной работе. Вместе с тем можно утверждать, что не все подобные области выяснены, а векторы расставлены правильно. Об этом свидетельствуют последствия преодоления аварии на АЭС Чернобыль, Фукусима и др. В результате аварии пострадали значительные территории. Загрязнение почвы естественными и искусственными радионуклидами – большой вопрос обеспечения радиационной безопасности. Решению проблемы реабилитации территорий, очистки почвы от радионуклидов может способствовать использование перспективной технологии гидросепарации с плазмохимической коагуляцией.

Установлен факт, что большая часть радиоактивности аккумулируется в мельчайших частицах верхнего плодородного слоя почвы. Наиболее эффективным способом выделения мелкой фракции является гидросепарация. При этом снимается верхний слой почвы, отделяются крупные (размером более 10 мм) включения, диспергируется почвенная масса в водном растворе, классифицируется по размерам, отделяется крупная чистая фракция и возвращается как чистый грунт на место отбора. Очищенная почва составляет 85 – 90 % от первоначального объёма. Однако, только гидросепарация имеет невысокий коэффициент очистки (~5). Если мелкодисперсная наиболее загрязненная фракция, содержащая ~ 95 % радиоактивных веществ, подвергается дополнительной реагентной обработке, обезвоживается и осадок направляется на захоронение как радиоактивные отходы, коэффициент очистки повышается до (~ 200), а объём отходов, направляемых на захоронение, снижается в ~ 20 раз [19-21].

Сущность технологии гидросепарации с плазмохимической коагуляцией заключается в постоянном насыщении промывочной воды высокоактивными с большой удельной поверхностью нанодисперсными частицами оксидов, гидроксидов железа, алюминия которые непрерывно образуются в результате плазмохимических реакций расходуемых электродов с паровоздушной смесью в электрическом разряде, горящем в промывочной воде. Эти частицы очищают грунт от радиоактивных нуклидов и удаляются из раствора вместе с мелкой фракцией грунта, на которой адсорбирована большая часть радионуклидов. Убыль «грязных» наночастиц и поступление в промывочную воду «чистых» уравновешено. Промывочная вода практически не загрязняется. Предлагается комбинирование методов, основными из которых являются синтез с помощью плазмы мелкодисперсного селективного сорбента с одновременной сорбцией и соосаждением радионуклидов.

В результате аварии на ЧАЭС установлено, что из всех продуктов деления урана по прошествии нескольких десятков лет основными дозообразующими являются катионы щелочных Cs-137 и щелочноземельных Sr-90 металлов. Так, адсорбционная ёмкость наночастиц по отношению к Cs-137 и Sr-90 растёт с уменьшением размера наночастиц с максимумом в районе ~ 10 нм. Такие наночастицы – сорбенты образуются в достаточном количестве в рассеянном дуговом разряде, горящем в пузырьковой водовоздушной среде между расходуемыми электродами. Химический состав и морфология наночастиц – сорбентов задается материалом электродов.

Электродуговой разряд в водном растворе - эффективное средство генерирования различных химически активных соединений (АС): O, O<sub>3</sub>, OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и других, мощного ультрафиолетового излучения и ударных волн. АС разрушают с достаточно высокой скоростью практически любые органические соединения, в том числе и комплексобразующие, а образующиеся при окислении комплексонов продукты деструкции не ухудшают параметры дальнейших процессов. АС являются практически безотходным способом очистки, поскольку синтезируются из кислорода воздуха и воды, а продуктом распада также является кислород и вода, т.е. в ходе процесса очистки не происходит образования вторичных загрязнений растворов. АС являются одним из немногих окислителей, участвующих в природных химических и биохимических процессах,

следствием чего является их совместимость (до определенных пределов) с окружающей средой. Получение АС непосредственно в ходе процесса обработки растворов устраняет необходимость в получении и хранении больших количеств реагентов на обработку раствора. Поскольку в результате гидросепарации в водном растворе присутствует, кроме радионуклидов, большое количество органических соединений, а также всевозможные бактерии и тяжелые металлы, то уместно рассмотреть механизмы их нейтрализации и извлечения. Рассмотрим основные реакции.

При плотностях тока, характерных для дугового разряда, генерация химически активных частиц под действием электрического поля невозможна. Речь может идти о высокотемпературных реакциях. Равновесный состав АС приведен на рис.2.

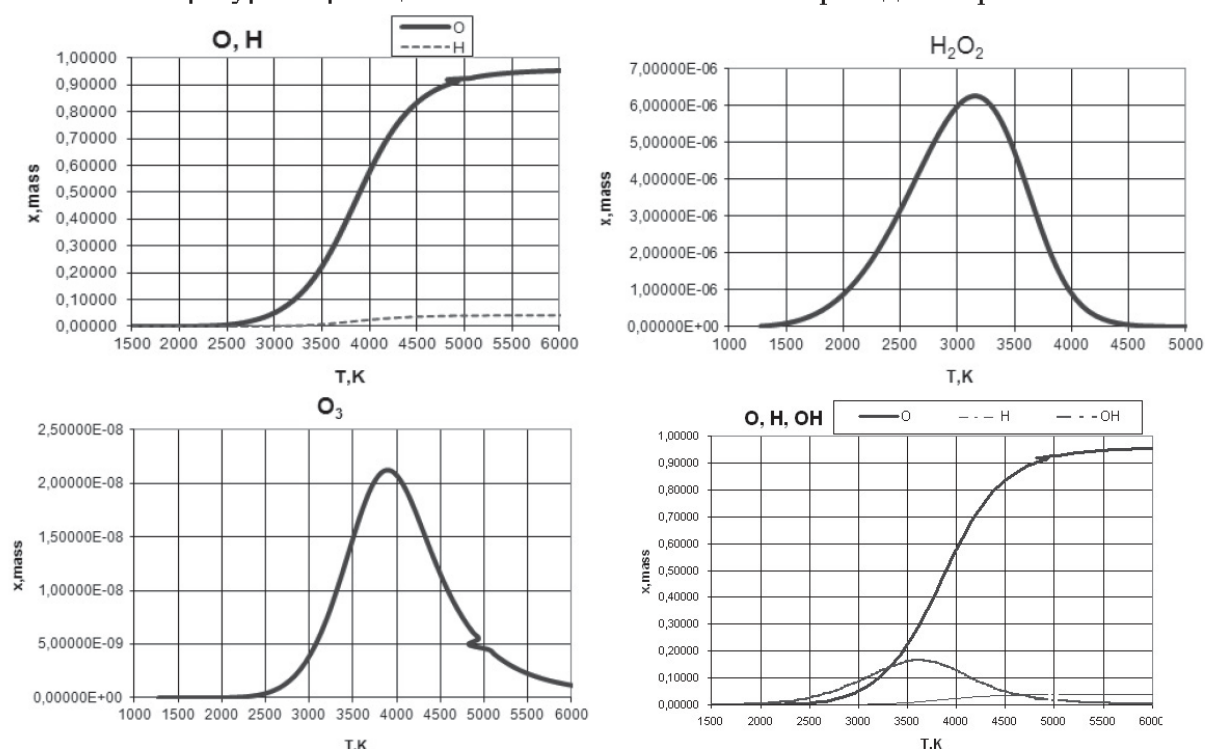
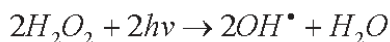


Рис.2. Равновесный состав продуктов диссоциации водяного пара с воздухом.

Следует отметить ряд специфических реакций. Например, роль ультрафиолетового (УФ) излучения как универсального окислителя заключается в следующем. Перекись водорода может быть окислителем, однако ее окислительная способность невелика. Под действием УФ-излучения перекись водорода распадается с образованием гидроксильных радикалов (радикал  $OH^\bullet$  является одним из самых активных промежуточных частиц).



Химическая энергия, запасенная в различных веществах, может быть передана какой-либо частице, которая приобретает повышенную реакционную способность. Одной из таких частиц является синглетный кислород. Синглетный кислород образуется при фотохимическом разложении озона УФ-излучением. В первичном акте фотолиза озона образуется синглетный кислород и атомарный кислород:  $O_3 + h\nu \rightarrow O_2(^1\Delta) + O(^1D)$ , а на втором этапе процесса происходит реакция возбужденного атома кислорода с водой с образованием радикала  $OH^\bullet$ :  $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH^\bullet$  или с атомарным кислородом.

Радикал  $OH^\bullet$  является окислителем более сильным, чем озон. Он сразу же вступает в реакцию с органическими веществами, находящимися в воде, усиливая действие озона.

Образование радикалов  $OH^\bullet$  происходит и при взаимодействии перекиси водорода с ионами двухвалентного железа (реакция Фентона –  $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^\bullet + OH^-$  – ионы железа (II) окисляются пероксидом водорода до ионов железа (III)). Электровосстановление

кислорода до перекиси водорода на катоде происходит согласно следующей реакции:  $O_2 + 2H + 2e \rightarrow H_2O_2$  (электролиз воды при барботировании технического кислорода или кислорода воздуха сквозь раствор на катоде).

Активные частицы, полученные в плазме, могут расходоваться двумя способами: гибнуть во взаимодействиях между собой, либо участвовать в реакциях с растворенными в воде веществами, при которых частицы не будут бесполезно пропадать. Расчеты свидетельствуют, чтобы активные радикалы расходовались в основном на взаимодействие с примесью, содержащейся в воде, их концентрация должна зависеть от концентрации примеси и быть достаточно малой. Согласно оценкам, концентрация радикалов должна быть существенно меньше  $10^{16}$  частиц в  $1 \text{ см}^3$ . Такая плотность частиц характерна для слабоионизованной плазмы. Конкретные условия разряда должны определяться конкретной реакцией, т.е. концентрацией примеси в воде, толщиной обрабатываемого слоя, константой скорости реакции. Здесь важно подчеркнуть, что при сильном увеличении тока разряда будет генерироваться слишком много активных частиц, и эффективность реакции будет падать, а энергозатраты на ее осуществление – увеличиваться.

Рассматриваемая задача очистки водных растворов базируется на высокоэффективной окислительной технологии. Вместе с тем учитываются условия торможения окислительных реакций под действием электрического разряда, вызванные:

1) уменьшением pH среды. При разложении сложных органических соединений образуются органические кислоты, при этом pH раствора уменьшается. Кроме того, образующийся углекислый газ поглощается водой, что также приводит к уменьшению pH. Константа скорости многих реакций уменьшается с уменьшением pH, поэтому процесс окисления тормозится;

2) трансформацией первичных радикалов в малоактивные вторичные. При окислении органических соединений в растворе может накапливаться угольная кислота, образующаяся при поглощении углекислого газа – продукта реакции. Карбонат-ионы взаимодействуют с радикалами  $OH^\bullet$ ;

3) протеканием обратных реакций.

При электрическом разряде в среде паров воды и кислорода образуются радикалы  $OH^\bullet$  и  $H^\bullet$ , а также озон. В присутствии большого количества озона, генерируемого при электрическом разряде, если  $[O_3] \gg [H^\bullet], [OH^\bullet], [HO_2^\bullet]$ , учтены реакции [22, 23]:

Реакция	Константа скорости	Обозначение
$H^\bullet + O_3 \rightarrow OH^\bullet + O_2$	$k_0 = 5,4 \cdot 10^8 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	(0)
$OH^\bullet + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$	$k_1 = 4 \cdot 10^7 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	(1)
$HO_2^\bullet + O_3 \rightarrow OH^\bullet + 2O_2$	$k_2 = 1,2 \cdot 10^6 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	(2)
$OH^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$k_3 = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	(3)

Атомы (радикалы)  $H^\bullet$  превращаются в радикалы  $OH^\bullet$ , в газовой фазе остаются радикалы  $OH^\bullet$  и  $HO_2^\bullet$ , которые не погибают, а, взаимодействуя с озоном, превращаются один в другой:  $OH^\bullet \leftrightarrow HO_2^\bullet$ .

Наличие большого количества озона дает возможность сохранить радикалы в динамике и транспортировать озono-гидроксильную смесь за пределы реактора. Радикалы  $HO_2^\bullet$  являются малоактивными, их роль заключается в том, что они «консервируют» радикалы  $OH^\bullet$ . Основную роль при взаимодействиях с примесями воды играют гидроксильные радикалы. Выполнены оценки времени жизни озono-гидроксильной смеси. Показано, что время установления стационарной концентрации определяется скоростью

реакции (3). Расходование радикалов в этой реакции второго порядка [22] описывается соотношением:

$$[OH^*] = [OH^*]_0 / (1 + k_3[OH^*]_{0t})$$

Оценки свидетельствуют, что время уменьшения  $[OH^*]$  в три раза будет равно  $(t \cdot 1/3) \sim 0,1$  с. Время уменьшения исходной концентрации озона в три раза в реакциях (1) и (2) при движении смеси, извлеченной из реактора, будет порядка  $\sim 1 - 2$  с.

Таким образом, озono-гидроксильную смесь при стационарной концентрации активных частиц можно транспортировать на значительные расстояния до 0,50 м и время жизни такой смеси порядка секунды. Однако в такой смеси заметная доля первично образовавшихся частиц успеет уже израсходоваться. При времени транспортировки меньше 0,1 с возможен унос из реактора практически всех радикалов, генерируемых в разряде.

Для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия с плазменной обработкой совмещали осадительный метод, основанный на селективном осаждении цезия с осадками ферроцианидов переходных металлов [24]. В данном случае используются мелкодисперсные композиционные ферроцианидные сорбенты (рис.3).

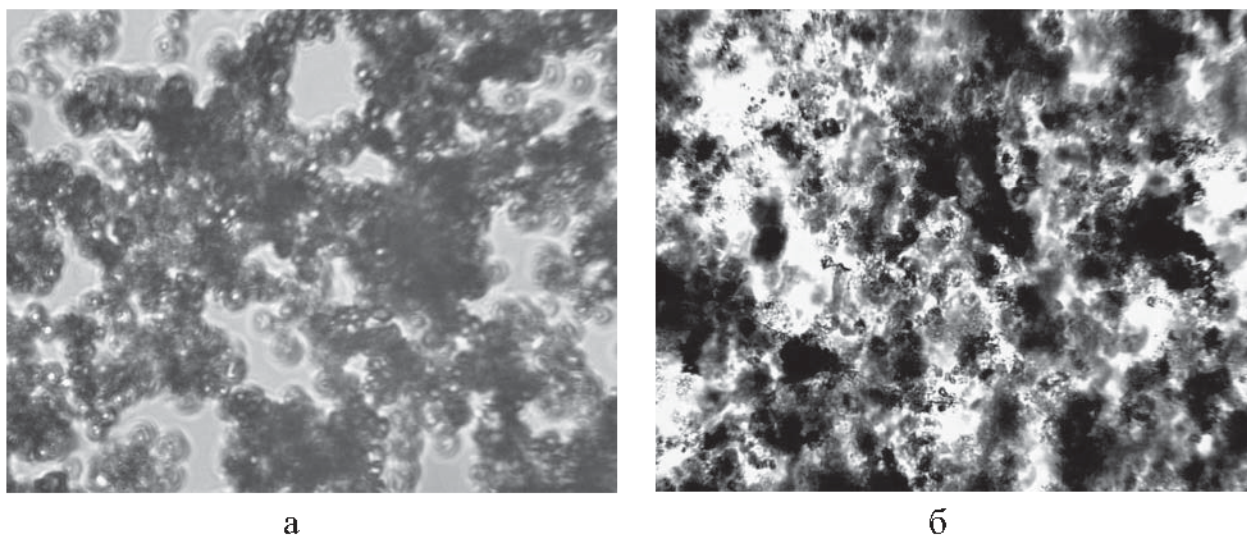


Рис.3. Наночастицы, выпавшие в осадок: а –  $Sr(CO_3)_2$ , б –  $Cs^{+1}$ .

Сорбенты данного типа получены нами путем осаждения ферроцианида соответствующего металла в присутствии синтезированных в зоне плазменной обработки мелкодисперсных карбонатов кальция и стронция. Содержание ферроцианида переходного металла в композиционном сорбенте достигает 50 мас. %. Такие мелкодисперсные сорбенты, по сравнению с гранулированными материалами, обладают рядом преимуществ, а именно, повышенными избирательностью и скоростью извлечения (более чем в 100 раз) радионуклидов из многокомпонентных водных растворов. Это является следствием того, что соосаждение микроколичеств цезия с осадками ферроцианидов переходных металлов (Ni, Co, Cu, Fe) происходит практически в момент синтеза сорбента в химически активной зоне рассеянного плазменного разряда, когда еще поверхность сорбента наиболее активна. Следует отметить, что в присутствии органических веществ ресурс сорбентов снижается в несколько раз. Негативное влияние органических комплексообразующих веществ связано с растворением ферроцианидной составляющей за счет комплексообразования с ионами переходного металла. Однако, как отмечалось выше, высокая температура плазмы обеспечивает «выгорание» органики, причем это происходит несколько раньше (ниже по течению) до синтеза сорбента.



Если в объёме разряда образуются активные соединения, то на электродах (обычно железные или алюминиевые) идут процессы электроэрозии и удаления из растворов катионов типа  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и анионов типа  $H_2AsO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $HSiO_3^-$  и др. Общая закономерность действия электрических разрядов на границе раздела металлические электроды – вода (растворы солей), заключается в том, что реакции продуктов разряда (диспергированного металла Fe, Al, OH, O) с водой и ионами ( $H_2AsO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) идут одновременно в нескольких термодинамически возможных направлениях с заметными выходами, что связано с высокой температурой в электрических разрядах и ее быстрым снижением, приводящим к «замораживанию» высокотемпературных продуктов. Исследования электроэрозионных порошков и суспензии методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что в полученных порошках имеются частицы с размерами от единиц нанометров до единиц микрон. Механизм извлечения ионов тяжелых металлов из растворов состоит в том, что при действии разряда происходит образование гидроксидов железа из материала электродов, которые эффективно их осаждают.

Выполнены тестовые испытания процесса плазменного соосаждения радионуклидов Cs-137 и Sr-90 на установке, представленной на рис.4.

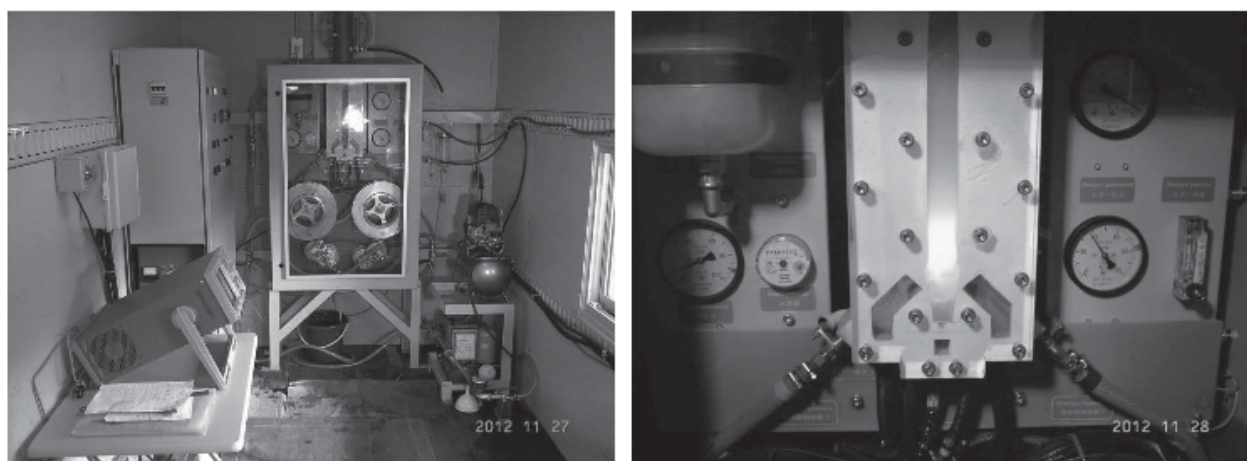


Рис.4. Установка плазменного соосаждения.

Плазменная установка размещалась в защитном боксе. Переработанный водный раствор подавался и накапливался в осадительной ёмкости, из которой осадок удаляли в контейнер, предназначенный для транспортировки и хранения радионуклидных источников ионизирующего излучения в жидком и твердом виде (рис.5).



Рис.5. Передвижное технологическое оборудование для очистки жидких радиоактивных отходов.

Тестовые испытания проходили в префектуре Фукусима по очистке загрязненной радионуклидами воды с полей (рис.6). Анализы воды по мощности излучения и по концентрации в ней радионуклидов (стронция 90, цезия 137 и цезия 134) выполнены специалистами специализированной лаборатории «Экологическая лаборатория префектуры Ниигата» (Niigata city, Kolan-ku, ojigoya 53-1 Japan).

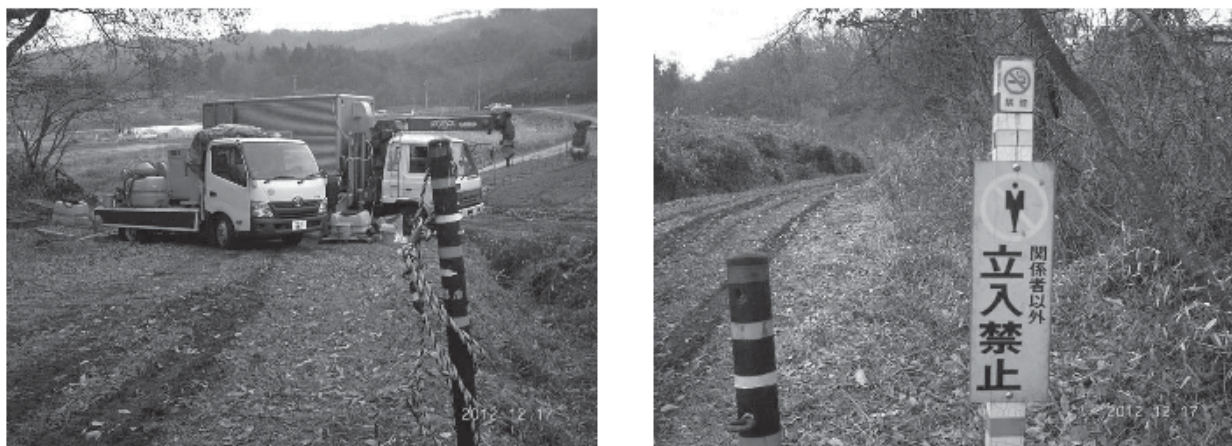


Рис.6. Передвижная установка по очистке воды.

В результате плазменной обработки происходит осветление воды (рис. 7) и перераспределение мощности излучения (рис.8).



Рис.7. Вода до (слева) и после (справа) плазменной обработки.

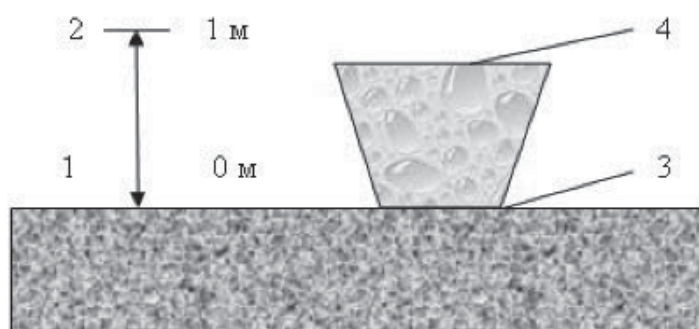


Рис.8. Схема измерения мощности излучения (1-4 – точки измерения).

Результаты измерения мощности  $\gamma$  излучения (мкЗв/час) и плотности излучения  $\beta$   $10^3$ , (см<sup>2</sup>·мин) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерения мощности  $\gamma$  и плотности излучения  $\beta$

Точка измерения	$\beta$	$\gamma$
1	0,10	0,8
2	0,000	0,56
3 (исходная/обработанная вода)	0,38/0,14	3,0/0,78
4 (исходная/обработанная вода)	0,28/0,00	2,4/0,56

Результаты анализов воды до и после очистки выполнены для тестовых растворов и приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты анализов воды до и после очистки

№ п/п	Наименование	Единица измерения	Величина
1	Стронций 90 до	Мг/л	65
2	Стронций 90 после	Мг/л	18
3	Органика до	Мг/л	6600
4	Органика 1 после	Мг/л	860
5	Органика 2 после	Мг/л	160
6	Цезий 134 до	Бк/л	4400
7	Цезий 137 до	Бк/л	8100
8	Цезий 134 после	Бк/л	59
9	Цезий 137 после	Бк/л	110

Как видно из данных, приведенных в таблицах 1 и 2, наблюдается существенное снижение вредных примесей в воде после ее обработки плазмохимическим методом. Этот факт свидетельствует об эффективности работы установки.

### Выводы

Таким образом, использование плазмы в технологии обеззараживания и очистки воды является перспективным в отношении промышленного применения и имеет ряд преимуществ: отсутствие образования побочных продуктов, высокая эффективность. Установки плазмохимической обработки воды не требуют специальных помещений и могут эксплуатироваться в стационарном или мобильном вариантах для очистки и обеззараживания сточных вод различного происхождения и в различном количестве. Затраты на обработку воды по данной технологии не превышают затрат в сравнении с традиционными методами.

## ПЛАЗМОВО-ДУГОВЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

**С.В. Петров<sup>1</sup>, Хомма Масато<sup>2</sup>, Д. И. Рубець<sup>1</sup>, О.Н. Терещенко<sup>3</sup>, С.Г. Бондаренко<sup>3</sup>**

1 - Інститут газу НАН України, Київ, 2 - Global Energy Trade Co. Ltd, Токіо,

3 - Національний технічний університет України «КПІ», Київ

e-mail: [vizana@voliacable.com](mailto:vizana@voliacable.com)

*У статті розглядається плазмохімічний метод очищення води від радіонуклідів і органічних сполук після гідросепарації. Розглянуто основні напрямки у використанні електрозрядних технологій для знезаражування й очищення води. Виділено основні фактори плазми, що виникають при електричному розряді в бульбашковому середовищі, і проаналізований їхній внесок у процеси знезаражування й очищення води. Наведено опис установки плазмохімічного очищення води. Розглянуто технологію гідросепарації для відновлення ґрунтів забруднених радіонуклідами.*

*Запропоновано комбінування методів, основними з яких є синтез за допомогою плазми дрібнодисперсного селективного сорбенту з одночасною сорбцією й соосадженням радіонуклідів. При цьому хімічний склад і морфологію наночастиць – сорбентів задавали матеріалом електродів. Наведено інформацію з основних окислювачів, що отримують у плазмі, і проаналізовані умови проходження окисних реакцій в воді, що очищується.*

*Для очищення рідких радіоактивних відходів від радіонуклідів цезію в роботі використані дрібнодисперсні композиційні ферроціанідні сорбенти, що отримані шляхом осадження ферроціаніду відповідного металу в присутності синтезованих в зоні плазмової обробки дрібнодисперсних карбонатів кальцію й стронцію. Виконано випробування процесів плазмового соосадження радіонуклідів Cs-137 і Sr-90 і очищення від органічних сполук води після гідросепарації ґрунтів, які показали високу ефективність роботи плазмохімічної установки.*

*Ключові слова: очищення води, плазмохімічний метод, гідросепарація, активні сполуки.*

## PLASMA ARC WATER TREATMENT

**S. V. Petrov<sup>1</sup>, Masato Homma<sup>2</sup>, D. I. Rubets<sup>1</sup>, O. N. Tereshchenko<sup>3</sup>, S. G. Bondarenko<sup>3</sup>**

1 – The Gas Institute of NAS of Ukraine, Kiev, 2 – Global Energy Trade Co. Ltd, Tokyo,

3 – National Technical University of Ukraine "KPI", Kiev

e-mail: [vizana@voliacable.com](mailto:vizana@voliacable.com)

*In the article we consider the plasma-chemical method for cleaning water of radionuclides and organic compounds after hydroseparation. We analyze the main fields of use of electric-discharge technology for cleaning and decontamination of water. We define the main factors of plasma originating from electric discharge in bubble medium, and analyze their impact on the process of cleaning and decontamination of water. Therein we provide the description of plasma arc water treatment facility. We consider hydroseparation method for restoration of soils contaminated with radionuclides.*

*We set forward the idea of combined methods, the main of which is plasma synthesis of finely-divided selective sorbent with simultaneous sorption and codeposition of radionuclides.*

*Whereby the chemical composition and morphology of nanoparticles (sorbents) are modified by electrode material. We present information on basic oxidizers synthesized in plasma, and analyze conditions of oxidation reactions taking place in the course of water treatment.*

*In this work, for the purpose of decontamination of liquid radioactive waste of caesium radionuclides, we used finely-divided ferrocyanide compositional sorbents produced via precipitation of ferrocyanide of the corresponding metal in the presence of finely-divided calcium carbonate and strontium synthesized in the zone of plasma treatment. We conducted tests on plasma codeposition of the radionuclides Cs-137 and Sr-90, as well as on purifying waters of organic*

compounds after hydroseparation of soils. The results proved high work efficiency of plasma-chemical treatment facility.

*Key words:* water treatment, plasma-chemical method, hydroseparation, active compounds.

#### References:

1. *Shijan L.N.* Water chemistry. Water conditioning: study guide/ L.N. Shijan // Russia, Tomsk, TPU. — 2004, — 72 p.
2. *Lubicki P.* High voltage pulse application for the destruction of the Gram—negative bacterium *Yersinia enterocolitica*/ P. Lubicki, S. Jayaram // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. — 1997, 43, — no. 1, — p. 135—141.
3. *Sun B.* Use of a pulsed high—voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution/ B. Sun, M. Sato, J.S. Clements // *Applied physics*.—1999.— vol. 32.— no. 15. — p. 1908 – 1915.
4. *Piskarev I.M.* Oxidation of Phenol with particles OH, H, O and O<sub>3</sub>, formed by an electric discharge / I.M. Piskarev // — 1999. — vol. 40. — no. 2. — p. 505 – 511.
5. *Rjazanov N.D.* Action of decontamination factors of pulsed electric discharge in water / N.D. Rjazanov, E.N. Pervjazkina // — 1984.— no. 2.— p. 43—45.
6. *Anpilov A.* Pulsed high voltage electric discharge disinfection of microbially contaminated/ A. Anpilov, E. Barkhudarov, N. Christofi, V. Kop'ev, I. Kossyi, M. Taktakishvili, Y. Zadiraka // *Lett. Appl. Microbiol.* – 2002.— vol. 35, no.— p. 90 — 94.
7. *Sugiarto A.T.* Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water/ A.T. Sugiarto, S. Ito, T. Ohshima, M. Sato, J.D. Skalny // *J. Electrostatics*. 2003. — vol. 58, no. 2.— p. 135 — 145.
8. *Azizov Je. A.* Methods of water disinfection by using electrical discharges / Je. A. Azizov., A. I, Emel'janov. V. A. Jagnov // — 2003. — no. 2. — p. 26 – 30.
9. *Grinevich V.I.* Impact of surface—barrier plasma discharge on aqueous solutions of phenol / V.I. Grinevich, A.G. Bubnov., H.A. Kuvykin, V.V. Kostrov // *High energy chemistry*. — 1999. — vol. 33, no. 2. — P. 142 – 146.
10. *Alekseev N.V.* Oxidation of the phenol in the aqueous solution when exposed to the thermal plasma stream / N.V. Alekseev, A.B. Samohin, A.N. Belivcev, V.I. Zhavoronkova // *High energy chemistry* . – 2000. — vol. 34, no. 6. — P. 446 – 450.
11. *Velikodnyj V.Ju.* Plasma wastewater treatment technology / Velikodnyj, V.Ju. M.D. Berkova, V.P. Vorotilin, V.G. Grishin, O.V. Krychenko, V.V. Popov, O.Ja. Polotnjuk, E.N. Rychagov, A.A. Bykov, Ju.V. Dobrync, B.N. Tolkunov // — 2008. — no. 6. — p. 105 – 110.
12. *Malik M.A.* Water purification by electrical discharges/ M.A. Malik, A. Ghaffar, S.A. Malik // *Plasma Sources Sci. Technol.* – 2001. — vol. 10.— p. 82 – 91.
13. *Foster J.* Perspective on the interaction of plasmas with liquid water for water purification/ J. Foster, B. S. Sommers, S. N. Gucker, I. M. Blankson, G. Adamovsky // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2012. — no. 40 (5). — p. 1311—1323.
14. *Li S.* Formation of hydroxyl radicals and hydrogen peroxide by a novel nanosecond pulsed plasma power in water/ S. Li, S. Hu, H. Zhang // *IEEE Transactions on Plasma Science*. – 2012. — no. 40 (1). — p. 63—67.
15. *Haskel'berg M.B.* Improving the efficiency of oil removal from waste water / M.B. Haskel'berg, L.N. Shijan, Ja.I. Kornev, A.I. Galanov, N.A. Titova, D.C. Devjanin // *Tomsk Polytechnic University News* . – 2011. — vol. 319, no. 3. — p. 32 – 35.
16. *Kornev J.* Generation of active oxidant species by pulsed dielectric barrier discharge in water — air mixtures/ J. Kornev, N. Yavorovsky, S. Preis, M. Khaskelberg, U. Isaev, B.N. Chen // *Ozone: Sci. Eng.* – 2006. — vol. 28, no. 4. — p. 207 – 215.
17. *Petrov S. V.* Modeling of the behavior of air bubbles in the stationary arc discharge field / S. V. Petrov, S. H. Bondarenko, D. I. Rubets', O. V. Savanchuk, V. A. Yanyuk // *East European Journal of advanced technologies* . – 2013. — no. 3/5(63). — p. 23 – 29.

18. *Andrjushin I.A.* Overview of Radioactive waste and spent nuclear fuel handling problems / I.A. Andrjushin, Ju.A. Judin // Sarov, FGUP "RFJaC—VNIIJeF". —2010. — 119 p.
19. Russian Federation patent no. 2275974. Method of cleaning of soils from heavy metals and radionuclides. — 2006.
20. *Sklifasovskaja Ju.G.* Reagent treatment of soil contaminated with 226 Ra, under dynamic conditions / Ju.G. Sklifasovskaja, V.B. Nikolaevskij, L.B. Prozorov //Radiochemistry . — 2009. — vol. 51, no. 4. — p. 369 – 371.
21. *Mihejkin S.V.* Cleaning soil by hydroseparation / S.V. Mihejkin // — 2006. — no. 3. — p. 48 – 50.
22. *Aristova N.A.* Physical methods of obtaining clean activated water. Pre – print. / N.A. Aristova, I.M. Piskarev, V.A. Ushkanov //Moscow. NIIJaF MGU. no. 2009—12/865. – 2009. — 86 p.
23. *Karpel Vel Leitner N.* Role of dissolved oxygen in the mechanism of decomposition of formic acid in aqueous solution by UV irradiation in the presence of hydrogen peroxide/ N. Karpel Vel Leitner, M. Dore // J. Chim. Phys. – 1994. — vol. 91. — p. 503.
24. *Reyter L.H.* Sorption of Cs + from aqueous solutions of hexacyanoferrate (II) potassium iron (III)/ L.H. Reyter, O.M. Tereshchenko, M.D. Homelya, I.M. Astrelin// XV Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry . Kyiv. – 2001. — p. 294.