

что структура покрытия представляет систему типа твердого раствора замещения — смесь на атомарном уровне.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ, проект № 04-02-9750200/4 и инвестиционно-венчурного Фонда Республики Татарстан, проект №8-Г по теме "Разработка технологии плазменного нанесения неоднородных оптических покрытий многоцелевого назначения".

#### Л и т е р а т у р а

1. Галютдинов Р. Т., Кашапов Н. Ф., Лучкин Г. С. Физические процессы в аномальном тлеющем разряде при нанесе-

нии оксидных покрытий// Прикладная физика. 2005. №. 6. С. 88—93.

2. Кард П. Г. Анализ и синтез многослойных интерференционных покрытий. — г. Таллин: Валгус, 1971.

3. Галютдинов Р. Т., Кашапов Н. Ф., Лучкин Г. С. Технология напыления высокоотражающих покрытий на изделия из АБС-пластика// ИФЖ. 2002. Т. 75. №. 5. С. 170—173.

4. Галютдинов А. Р., Галютдинов Р. Т., Кашапов Н. Ф. Состав и структура пленок оксида титана, полученных методом магнетронного распыления// Прикладная физика. 2007. № 6. С. 108—110.

5. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы// Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева). 2002. XLVI. № 5. С. 57—59.

6. Гриценко В. А. Строение и электронная структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП-структурах. — г. Новосибирск: ВО "Наука", 1993.

Статья поступила в редакцию 22 июля 2008 г.

## Nanostructured films obtained by low-temperature plasma

A. R. Galiaoutdinov, R. T. Galiaoutdinov, N. F. Kashapov  
Academy "Kazan State Technological University", Kazan, Russia

*Oxide titanium films  $TiO_x$  ( $1 < x < 2$ ) with variable absorption index were obtained by magnetron sputtering method. Wavelength characteristic of the obtained thin films were measured. Films thicknesses and complex indexes of refraction were found by spectrophotometric method. Paramagnetic ions  $Ti^{3+}$  were detected in investigated coatings by method electron paramagnetic resonance. Structure of films was determined.*

PACS: 81.07.-b

УДК 533.6.01.72

## Плазменные технологии очистки сточных вод

В. Ю. Великодный, М. Д. Беркова, В. П. Воротилин, В. Г. Гришин, О. В. Крыченко,  
В. В. Попов, О. Я. Полотнюк, Е. Н. Рычагов  
Институт прикладной механики (ИПРИМ РАН), Москва, Россия

А. А. Быков, Ю. В. Добринец  
Московский физико-технический институт (Государственный университет — МФТИ), Россия

Б. Н. Толкунов  
Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Москва, Россия

*Предложен метод эффективного уменьшения растворенных в воде веществ до предельно допустимой концентрации (ПДК) и сжигания микроорганизмов и микроводорослей в воде с помощью объемно-диффузионного разряда в пузырьковой жидкости. Проведены экспериментальные исследования по обеззараживанию плазменным разрядом сточных вод, содержащих фенол, и вод с микроорганизмами, водорослями и бактериями со штаммом*

*Lactobacillus acidophilus (штамм EP 317/402). Сняты параметры разряда при разных режимах работы и разных параметрах солености обрабатываемой воды.*

PACS: 52.77.-j

### Введение

Обнаруженный ранее (в рамках исследований в области получения новых видов топлив [1] и разработки высокоэффективных энергетических устройств [2]) новый вид разряда в пористой жидкости (жидкость с высоким объемным газосодержанием  $\phi \sim 0,5-0,95$ ) — объемно-диффузионный — оказался весьма полезным для обеззараживания биологически- и химически загрязненных сточных вод бытового и промышленного назначения [3]. Дело в том, что развитая фрактальная поверхность в микропузырьковой жидкости позволяет эффективно обрабатывать в реакторе большой объем воды, загрязненной биологическими и химическими отходами. Это обусловлено тем, что разряд в микропористой жидкости реализуется в большом объеме на поверхности раздела жидкость — газ + пар. Возникающие в результате разряда стримеры генерируют мощные ударные волны и акустические колебания, излучение в видимом, инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах [3], а также позволяют высокоэффективно дезактивировать химически- и биологически зараженную воду. Локально вдоль развитой поверхности жидкость — газ + пар реализуются температуры в несколько тысяч градусов Кельвина, однако в жидкой фазе среда остается холодной и служит для охлаждения электродов и поверхности реактора, так как течение газопузырьковой смеси происходит в турбулентном режиме. В результате горения разряда (при барботировании воды воздухом) образуется озон, который является эффективным окислителем органических отходов и биологического материала. В случае соленой воды выделяется хлор, который эффективно уничтожает микрофауну. Значения токов в несколько ампер являются дополнительным поражающим фактором. Все вышеперечисленные факторы обуславливают высокую эффективность данного типа разряда при обработке биологически- и химически загрязненных вод (в том числе и высокостойкими микроорганизмами и химическими отходами). Устранение этих микроорганизмов и химических отходов (например, анаэробные бактерии, яйцеглист, фенолы, стиролы) другими способами при приемлемых энергетических затратах проблематично. Более того, при обеззараживании загрязненных вод (только озонирование или хлорирование), содержащих фенолы, выделяется еще более ядовитая составляющая — диоксин с параметрами ПДК, более высокими, чем исходная фенольная составляющая.

Применение оригинальных конструкций барботеров, позволяющих реализовывать пузырьковый режим течения в широком диапазоне объемного газосодержания  $0 < \phi < 0,95$  (минуя поршневой) [3, 4], позволило получить устойчивое горение разряда в большом объеме обрабатываемой среды при солености до 34‰. Газовая фаза в данном случае создает дополнительное электрическое сопротивление и предотвращает пробой разрядного промежутка [5—8].

Одной из проблем, эффективно решаемой с помощью данной технологии, является обработка балластных вод. Высокая производительность плазменных реакторов при относительно малых энергетических затратах открывает широкие возможности их использования для данной цели. Под термином "балластные воды" понимается следующее определение: "Балластные воды" (БВ) — некоторый объем воды, набираемой для увеличения осадки танкера после его разгрузки в порту назначения для восстановления мореходных качеств ("жидкий балласт") [9].

Водяной балласт необходим для безопасной и эффективной эксплуатации современного судна, но в то же время он может представлять серьезную угрозу экологии, экономике и здоровью. Перенос организмов из одной экосистемы в другую признано международным сообществом одной из угроз Мировому океану. Результаты исследований показывают [9], что за время, достаточное для перехода морского судна из одного региона Европы в другой, например из Балтийского моря в Северное (3—4 дня), в водяном балласте переносится все сообщество планктона без существенных изменений. В трансатлантических рейсах (10—14 дней) численность организмов в водяном балласте снижается, но некоторые виды сохраняются и вполне способны для активной жизнедеятельности. Значительное увеличение тоннажа морского флота и сокращение времени перевозок нарушили существование биогеографических барьеров и во много раз повысило опасность переноса видов — "вселенцев" в новую среду обитания. Участились случаи катастрофических "балластных" инвазий, вызвавших тяжелые экологические и экономические последствия. Наиболее яркий тому пример — изменения в экосистеме Черного моря, которые произошли после заноса с водяным балластом судов из северо-западных прибрежных районов Атлантического океана хищного гребневика мнемипсиса (*Mnemiopsis leydii*) [9]. Будучи быстро-

размножающимся организмом, имеющим широкий пищевой спектр, новый вселенец явился идеальным объектом для колонизации Черного моря. Впервые появившись в Черном море в 1982 г., в 1989 г. он дал колоссальную вспышку численности — его биомасса достигла миллиарда тонн. В результате хищничества нового вселенца численность и биомасса кормового зоопланктона резко снизилась. Значительно уменьшился его качественный состав. Став пищевым конкурентом, а также потребителем икры и личинок планктоноядных рыб (хамсы, ставриды, шпрот), мнемнопсис нанес огромный ущерб их запасам. В результате уловы этих видов значительно снизились, что ежегодно наносит значительный ущерб экономике.

На предотвращение, сокращение и ликвидацию такого переноса вредных водных и патогенных организмов путем установления и осуществления правил контроля судовых балластных вод и осадков и управления ими нацелена Международная конвенция о контроле судовых балластных вод и осадков и управлении ими [9].

В настоящее время разработано множество методов очистки воды от механических примесей и микроорганизмов. Основными из них являются:

- механическая фильтрация;
- гидроциклонная фильтрация;
- озонирование;
- гидрокавитационная обработка;
- акустическая обработка;
- ультрафиолетовая обработка;
- пропускание электрического тока;
- биохимические добавки;
- рентгеновская обработка;
- ударные волны.

В данной работе рассматриваются оборудование и новый метод для очистки воды от биологических и химических примесей, основанный на зажигании плазмы в водо-воздушной микропористой среде. Патентный поиск и обзор доступной литературы показывают, что данный метод не имеет аналогов. Представлены результаты экспериментов по очистке воды от водорослей и микроорганизмов на модельной установке. Результаты этих экспериментов показывают, что плазменный метод очистки стерилизует и обеззараживает воду до приемлемого уровня.

Цель работы:

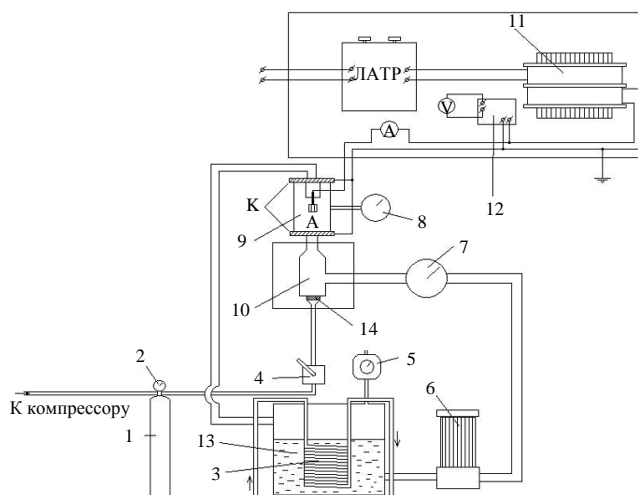
экспериментальное исследование характеристик объемно-диффузионного разряда при разных режимах работы установки и разных параметрах солености воды;

экспериментальное исследование воздействия объемно-диффузионного разряда в пористой жидкости на микроорганизмы при разных параметрах солености воды;

экспериментальное исследование воздействия объемно-диффузионного разряда в пористой жидкости на органические химические соединения.

### Экспериментальная установка

На основе применения принципов дезинфекции биологически- и химически загрязненных микропористых жидкостей объемно-диффузионным плазменным разрядом сконструированы обеззараживающие реакторы разного объема и производительности. Были созданы лабораторный биохимический реактор "малой" производительности (до 0,3 м<sup>3</sup>/ч) и "большая пилотная установка" производительностью до 25 м<sup>3</sup>/ч для очистки биологически- и химически загрязненной воды (в том числе и разной солености). На "малом биохимическом реакторе" был проведен широкий спектр исследований. Принципиальная схема этой установки представлена на рис. 1.



**Рис. 1. Принципиальная схема рабочей части установки;**  
 1 — баллон; 2 — манометр на входе; 3 — система охлаждения; 4 — кран; 5 — расходомер воздуха; 6 — насос; 7 — расходомер жидкости; 8 — манометр на реакторе; 9 — реактор; 10 — зона смешения; 11 — трансформатор; 12 — делитель напряжения; 13 — герметический резервуар с жидкостью; 14 — диспергатор

На установке проведен широкий спектр исследований: сняты вольт-амперные характеристики (ВАХ) разряда при различной солености обрабатываемой воды; регистрировались расходно-напорные характеристики; проведены исследования воздействия разряда на относительно крупные организмы (рачки) и водоросли; проведены исследования поражающего воздействия разряда на различные штаммы бактерий; проведены исследования обеззараживающего воздействия разряда на фенолсодержащие воды.

Испытания показали высокую эффективность при обработке биологически- и химически загрязненной воды.

На рис. 2, *a, б* представлена рабочая часть реактора в различных режимах работы. В результате испытаний “малого лабораторного биохимического реактора” исследовались ВАХ в широком диапазоне параметров его работы при различной солености исходной жидкости. Исследования показали работоспособность реактора при всех параметрах солености, характерных для различных акваторий мирового океана и морей (самая большая соленость у Красного моря — 30 ‰). На рис. 3, *a, б* представлены характерные результаты при двух параметрах солености: 0 ‰ (*a*) и 20 ‰ (*б*). Для случая на рис. 3, *a* расход воздуха составлял  $Q = 0,644$  л/с; объем резервуара с водой  $V = 33$  л; расход воды  $W = 0,08$  л/с; давление воздуха в ресивере  $P = 8$  атм. Для случая на рис. 3, *б* расход воздуха и объем обрабатываемой жидкости такие же, как и для (*a*); давление воздуха в ресивере  $P = 8,8$  атм; расход воды  $W = 0,03$  л/с.

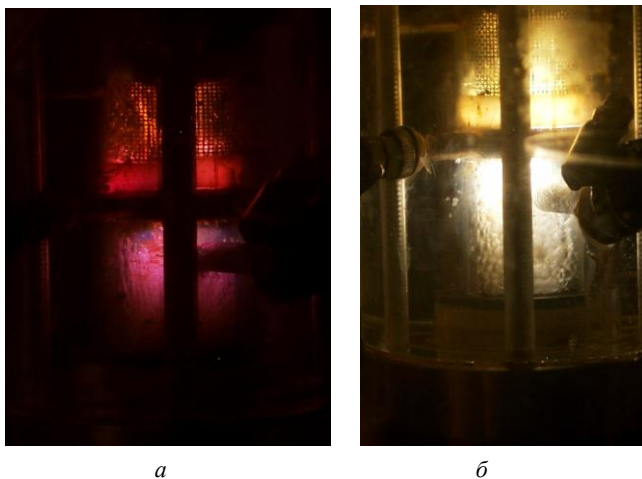
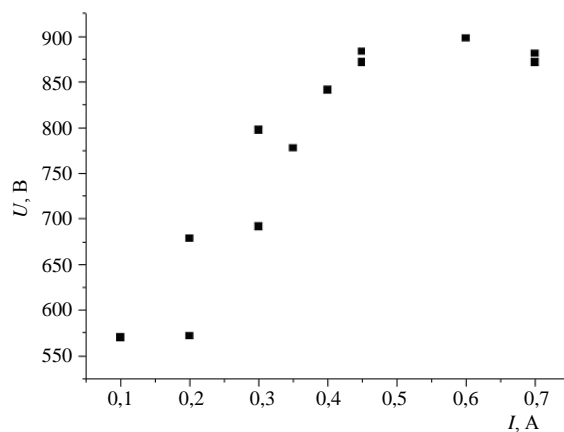


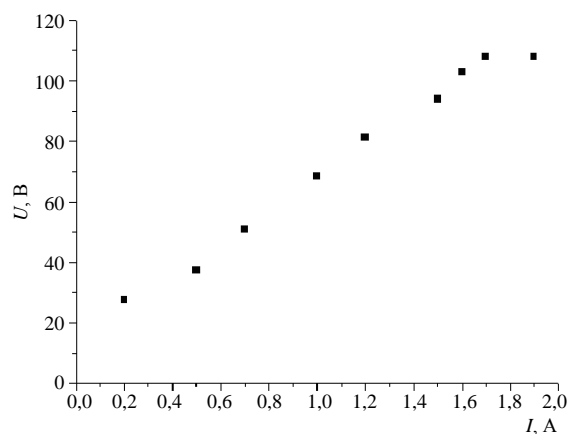
Рис. 2. Разряд в рабочей части установки при напряжении: *a* — 600 В; *б* — 800 В

При зажигании разряда ВАХ выходит на “полку”. При увеличении солености воды монотонно убывает напряжение и увеличивается ток при пороге зажигания разряда. В процессе работы пороговое напряжение зажигания не превысило 1,2 кВ. При этом для получения непрерывного разряда требовалось лишь немного превысить пороговое напряжение. Также ВАХ становится более крутой при увеличении солености воды, но разряд всегда можно зажечь, что говорит о возможности очистки морской воды в случае необходимости. При обработке относительно крупных микроорганизмов использовали прямую схему — на входе в реактор подавали микроводоросли и микроорганизмы, а на выходе отбирали пробы. Показана высокая эффективность данного метода при низких энергетических затратах по сравнению с механическими, радиационными и химическими ме-

тодами. После обработки получали обугленные расчлененные организмы.



*a*



*б*

Рис. 3. Типичные ВАХ работы биохимического реактора при различной солености:

*a* —  $\xi = 0$  промилле; *б* —  $\xi = 20$  промилле

### Результаты воздействия разряда на растворенный в воде фенол

Разработан новый перспективный и эффективный способ очистки сточных вод с высоким содержанием фенола (стирола) методом плазменной обработки. Применительно к фенольным водам плазменная обработка позволяет полностью окислить фенолы, доведя их содержание до значений существенно ниже допустимой концентрации 0,001 мг/л. В процессе обработки вода циркулирует по замкнутому контуру, и в некоторые моменты времени отбираются пробы для исследования. Степень конверсии органики можно вычислить путем измерения коэффициента пропускания света определенной длины волны через раствор по формуле

$$\eta_{\lambda} = 100 \frac{\Delta T_{\Delta \tau}^{\lambda}}{T_0^{\lambda}},$$

где  $\Delta T_{\Delta t}^{\lambda} = T_{\tau_H}^{\lambda} - T_{\tau_K}^{\lambda}$ ,  $T_{\tau_H}^{\lambda}$  — коэффициент пропускания при длине волны  $\lambda$  и в начальный момент времени  $\tau_H$ ;

$\tau_K$  — момент времени измерения после начала обработки (может быть равно нулю или любому времени обработки эмульсии);

$T_{\tau_K}^{\lambda}$  — коэффициент пропускания при длине волны  $\lambda$  и конечном времени экспозиции  $\tau_K$ .

Для контроля результатов проводилось качественное определение содержания фенола химическими методами по изменению цвета раствора путем добавления хлорного железа в исследуемый раствор. Эксперименты проводили с растворами различной концентрации фенола (5; 3,9 г/л и т. д.). В установку заливали от 150 до 300 мл загрязненной воды. Каждый раз подбиралось такое напряжение, чтобы горел почти непрерывный разряд. Было проведено три серии опытов с концентрированными растворами фенола.

- *1-я серия.* В 300 мл воды растворено 1,5 г фенола, что соответствует концентрации фенола в воде 5 г/л. В установку загружали 230 мл раствора для окисления плазменным методом. При рециркуляции раствора через плазменную ячейку он давал сильную белую пену, что было характерно и для последующих серий опытов. Визуально разряд горел непрерывно (без затухания). Плазменная ячейка работала при силе тока 1,5 А и напряжении  $U = 800$  В. Давление воздуха в ресивере, подаваемого на пористую мембрану,  $P = 5$  атм. После каждой ступени опыта продолжительностью 2,5 мин отбирали пробу раствора из установки на определение концентрации фенола. После первой ступени проба на фенол (с раствором хлорного железа) была положительной, после второй ступени — также положительная, но более слабая, после третьей — отрицательная. Третью ступень опыта проводили с подачей на окисление фенола воздуха из ресивера с давлением 5,8 атм.

- *2-я серия.* Готовили раствор фенола с концентрацией 3,89 г/л, брали на окисление в установке 100 мл этого раствора. После окисления (сила тока и напряжение такие же, как в первой серии; давление воздуха, подаваемое на мембрану из ресивера, — 5,8 атм) через 2,5 мин была отобрана проба на содержание фенола. Проба показала следовые количества фенола.

- *3-я серия.* Взято на окисление в установке 150 мл раствора фенола с концентрацией 3,89 г/л. Опыт проведен с параметрами, что и в серии 2, включая давление воздуха 5,8 атм. Проба, отобранная на содержание фенола, через 2,5 мин дала

положительный результат. Результаты измерений содержания фенола оптическими методами по коэффициенту пропускания представлены на рис. 4. Исходное содержание фенола в данном опыте составляло 5 г/л воды. В результате обработки получено 98%-ное уменьшение концентрации фенола. Для получения данного результата необходимо было затратить энергию 85 кВт·ч на 1 т раствора.

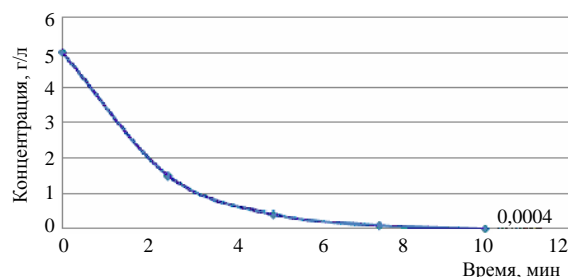


Рис. 4. Зависимость содержания фенола от времени обработки заданного объема загрязненной воды

### Результаты воздействия разряда на микроорганизмы

Как и при обработке фенольных вод, обработку воды с микроорганизмами проводили по замкнутому циклу с отбором проб через некоторое время. Измерение проводили пересчетом живых бактерий в поле зрения микроскопа с увеличением 1200. Были проведены опыты с различными бактериями: штамм *Lactobacillus acidophilus* (штамм EP 317/402) и *Bifidobacterium bifidum*. Обработывался объем жидкости в 30 л в режиме рециркуляции. Для бактерий штамм *Lactobacillus acidophilus* (штамм EP 317/402) получена зависимость числа бактерий от времени обработки воды в плазменном реакторе, представленная на рис. 5. Как видно, с течением времени обработки количество бактерий стремится к нулю, что говорит об эффективности предложенного метода очистки. Метод оказался эффективным для уничтожения обоих штаммов бактерий.

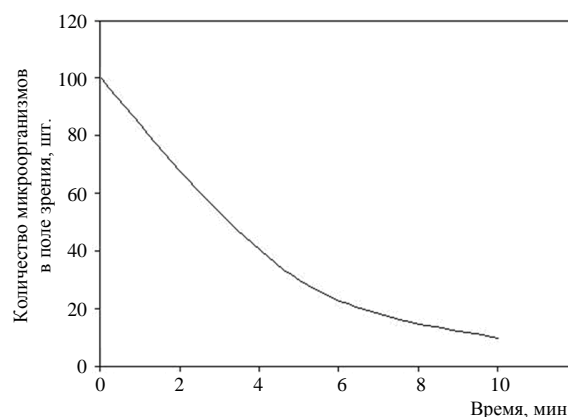


Рис. 5. Зависимость количества бактерий от времени обработки

### Заключение

- Получено экспериментальное подтверждение предположения о том, что объемно-диффузионный разряд может быть использован для очистки загрязненных вод высокостойкими микроорганизмами и сложными высокостойкими органическими соединениями, обработка которых другими методами проблематична или приводит к получению еще более ядовитых составляющих — диоксинов (при обработке фенолсодержащих вод хлорированием или озонированием).

- Эффективность данного метода очистки основана на высокой удельной поверхности пузырьковой среды, так как разряд идет на поверхности раздела фаз газ—жидкость.

- При обработке фенольных вод с концентрацией  $10^{-5}$  г/л раствора удалось уменьшить до ПДК (1 мг/л) при приемлемых энергетических затратах и времени обработки.

### Литература

1. Бушманов Е. А., Великодний В. Ю., Воротилин В. П., Яновский Ю. Г., Тимофеев И. Б., Ван Ви Д. О возможности улучшения характеристик активированного пористого топлива при использовании процессов ионизации в диэлектрическом кавитаторе// Прикладная физика. 2003. № 5. С. 49—54.
2. Великодний В. Ю., Гришин В. Г., Еремеев А. В., Никитенко Л. К., Яновский Ю. Г. Плазмодинамический парогенератор: Пат. на полезную модель. 20.12.2004. Вх. № 42874; Рег. № 2004127106.

3. Великодний В. Ю., Беркова М. Д., Воротилин В. П. и др. Применение объемно-диффузионного разряда для обеззараживания сточных вод в быту и промышленности// Энергоэффективность-2007: Тез. докл. междунар. науч.-практич. конф. 15—17 октября 2007. — Киев, Украина. С. 89—91.

4. Великодний В. Ю., Воротилин В. П., Гришин В. Г. и др. Закрученные потоки в решении проблем очистки биологически и химически загрязненной воды (теория и эксперимент)// Вихревые и закрученные потоки: фундаментальные исследования и новые практические применения: Междунар. науч.-практич. конф. Тез. докл. — Киев, Украина. 2007. С. 101—103.

5. Коробейников С. М., Мелехов А. В., Бесов А. Г. Зажигание разряда в воде с помощью пузырьков// ТВТ. 2002. Т. 40. № 5. С. 706—714.

6. Великодний В. Ю., Гришин В. Г., Еремеев А. В., Никитенко Л. К., Яновский Ю. Г. Электрический разряд в пористой жидкости и его возможные применения// В сб. Современные проблемы механики гетерогенных сред. — М., 2005.

7. Быков А. А., Великодний В. Ю., Гришин В. Г., Еремеев А. В., Никитенко Л. К., Тимофеев И. Б.// Экспериментальное исследование электрических разрядов в дейтерированных электролитах// XXXIII Междунар. (Звенигородская) конференция по УТС и низкотемпературной плазме. 14—17 февраля. 2006 года. Тез. докл.

8. Bushmanov E. A., Velikodnyi V. Yu., Vorotilin V. P., Janovskiy Yu. G., Timofeev I. B., Ereemeev A. V., Van Wie D. Theoretical and Experimental Investigation of a Shock Wave Structure in Microporous Liquids// Pentagon Reports: Fast Definitive. Complete. 2003. № A805334. — 11 p.

9. Междунар. конвенция о контроле судовых балластных вод и осадков и управлении ими, 2004 г. International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments, 2004. — СПб.: ЗАО ЦНИИ МФ, Изд. 2005. — 120 с.

Статья поступила в редакцию 28 июля 2008 г.

## Plasma technology of purification of sewage water

V. Yu. Velikodniy, M. D. Berkova, V. P. Vorotilin, V. G. Grishin, O. V. Krychenko, V. V. Popov,  
O. Ya. Polotnyuk, E. N. Rychagov

Institute of Applied Mechanics RAS, Moscow, Russia

A. A. Bykov, Yu. V. Dobryneths

Moscow Physico-Technical Institute, Russia

B. N. Tolkunov

Institute of High Temperatures RAS, Moscow, Russia

*Proposed a method of effective reduction concentration of dissolved in water substances to level of PDC and burning of microorganisms and micro seaweeds by means of volume-diffusion discharge in bubble liquid. Experimental investigations on decontamination by plasma discharge of sewage waters containing phenol, microorganisms, seaweeds and bacteria with stamp *Lactobacillus acidophilus* (штамм EP 317/402). Were measured parameters of discharge at different regimes of working and different parameters saltiness of processed water.*

PACS: 52.77.-j