

Энергосберегающие технологии

УДК 621.039.73

Петров С.В.¹, докт. техн. наук, **Ольховиков О.В.²**, канд. экон. наук

¹ **Институт газа НАН Украины, Киев**

ул. Десятаревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: vizana.sp@gmail.com

² **ООО «Центр экспертных технологий», Киев**

а/я 12, 02206 Киев, Украина, e-mail: olegexpert5@gmail.com

Плазмохимическая обработка водных растворов с использованием импульсного электрического разряда. Создание промышленного оборудования (Обзор)

На основе современных представлений о закономерностях инициирования и развития разряда в жидких диэлектриках выполнено научно-техническое обоснование построения системы плазменной обработки водных растворов с перспективой масштабирования на большую производительность. Особое внимание уделяется генерированию высокорекреакционной плазмы с низким энергопотреблением. Это достигается за счет таких технических решений: 1) резонансное разделение импульса на два канала, при этом от одного источника электропитания возбуждаются два независимых электрических разряда с энергиями около 1 Дж; 2) создание в межэлектродных зазорах условий для горения самостоятельного объемного разряда на границах фазового перехода, при этом весь объем обрабатываемого раствора эффективно насыщается радикалами ОН. Кроме того, за счет оптимального соотношения длительности импульса к частоте прохождения импульсов обеспечивается самофиксация (поддержание средней концентрации на заданном уровне) радикалов ОН во всем объеме раствора. Создан образец установки, нацеленный на широкомасштабное использование. Данный комплекс, выполненный в модульном исполнении, легко встраивается в системы обработки водных растворов для очистки от тяжелых металлов, радионуклидов, солей жесткости, дезинфекции и т.д. *Библ. 27, рис. 8, табл. 1.*

Ключевые слова: импульсный электрический разряд, пузырьковый водный раствор, радикалы ОН, пробой.

Реализация процессов плазмохимической обработки водных растворов с использованием импульсного электрического разряда (так называемая неравновесная плазма) до уровня управляемой технологии нацелена на необходимость повышения степени очистки и уменьшения энергозатрат. Такая технология является инно-

вационной, обеспечивающей качественный рост эффективности процессов, востребованных рынком. Многочисленными исследованиями доказано, что высоковольтные электрические разряды в воде способны побуждать различные реакции, включая деградацию органических соединений, уничтожение бактерий и вирусов,

окисление неорганических ионов, синтез наноматериалов и полимеров.

Применение электроразрядной плазмы, контактирующей с жидкими растворами, позволяет решать интересные и сложные научные и инженерные задачи и открывает новые перспективы ее использования. В частности, при очистке сточных вод от органических загрязнений технология, основанная на плазменном разряде в водном растворе, имеет следующие преимущества: повышенная эффективность, пониженные капитальные затраты на оборудование и простота эксплуатации [1].

Целью статьи является научно-техническое обоснование построения системы плазменной обработки водных растворов с перспективой масштабирования на большую производительность.

Разработка плазмохимических реакторов для этих целей требует детальной проработки модельных представлений о природе воздействия разряда на раствор, строения основной реакционной зоны, соотношении вкладов плазменных и жидкофазных реакций. На сегодняшний день не существует сложившихся взглядов на механизмы, описывающие химические эффекты в системе с разрядами в водных растворах, а природа разрядов в жидкостях и механизмы их возбуждения намного меньше поняты и могут существенно отличаться от аналогичных разрядов в газах. [1, 2].

В абсолютном большинстве литературных источников характеристики жидких диэлектриков и воды получены в основном для электродных систем «острие — плоскость» или «острие — острие». При этом отмечается, что большое влияние на величину основного параметра — разрядного напряжения — оказывают геометрические размеры электродов, их расположение, расстояние между ними. Форма и расположение электродов, необходимые для конкретных технологий обработки, могут коренным образом отличаться от приведенных в литературе. Поэтому использование литературных данных для конкретных электроимпульсных технологических устройств представляет определенные трудности.

Одним из основных направлений применения данной технологии является водоочистка, которая позволит осуществлять качественную и в то же время низкочрезмерную очистку промышленных и бытовых сточных вод. Данный способ эффективно удаляет стойкие органические вещества с помощью гидроксил-радикалов (ОН), образующихся при электрическом разряде на поверхности фазового раздела газ —

жидкость. Химические эффекты таких разрядов перспективны для разработки новых методов безреагентной очистки воды от различных примесей. При этом могут использоваться либо частичные разряды, когда разряд не достигает второго электрода, либо полные, когда канал разряда замыкается полностью между электродами. Разряд может возбуждаться в зазоре между электродом и поверхностью воды или между погруженными в воду электродами. Импульсный электрический разряд, возбуждаемый на границе раздела газ — жидкость, создает ультрафиолетовое излучение и преобразует молекулы воды в активные частицы. Наиболее реакционноспособными продуктами разряда являются атомарный кислород и гидроксил-радикал. Они являются мощным неселективным химическим окислителем, который реагирует с большинством соединений очень быстро, константы скоростей реакций молекулярного озона и радикалов ОН с некоторыми органическими соединениями приведены в таблице [3].

Благодаря высокой химической активности частиц ОН такие стойкие вещества, как ПАВ, фенолы, диоксины, разлагаются на углекислый газ, молекулы воды и другие неорганические соединения, а тяжелые металлы образуют нерастворимые соединения и выпадают в осадок. При плазменном разряде в жидкой фазе посредством комплекса биофизических процессов инициируется бактерицидный эффект.

При сравнении свойств радикалов ОН и озона наблюдается различие в жидкофазной химии окисления, поскольку присутствие водяных паров уменьшает образование озона в газофазной плазме. Снижение образования озона в прямом разряде с водным раствором компенсируется увеличением образования более активных частиц радикалов ОН, которые улучшают реакции дегградации.

Не рассматривая полный перечень механизмов образования радикалов ОН в водных растворах, остановимся подробнее на разрядном механизме как на основном. Знание поведения радикалов является обязательным условием для

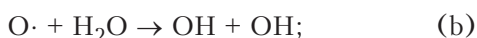
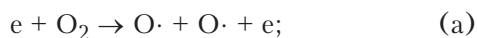
Константы скорости реакций (к, М⁻¹ с⁻¹) озона и радикала ОН· с органическими соединениями

Соединение	О ₃	ОН·
Хлорированные алкены	10 ³ –10 ⁴	10 ⁹ –10 ¹¹
Фенолы	10 ³	10 ⁹ –10 ¹⁰
N-содержащие органические вещества	10–10 ²	10 ⁸ –10 ¹⁰
Ароматические вещества	1–10 ²	10 ⁸ –10 ¹⁰
Кетоны	1	10 ⁹ –10 ¹⁰
Спирты	10 ⁻² –1	10 ⁸ –10 ⁹

разработки эффективных импульсных источников электропитания и реакторов неравновесной плазменной обработки водных растворов, когда время приложения импульса напряжения в частичном или полном разряде короче времени максвелловской релаксации в жидкости. Неравновесная плазма генерируется пульсирующим электрическим разрядом, в котором продолжительность импульса обычно составляет несколько сотен наносекунд. В таком пульсирующем разряде газовая температура намного ниже электронной температуры (1–10 эВ [4]), поскольку продолжительность разрядного импульса намного короче, чем время передачи тепла от электронов молекулам.

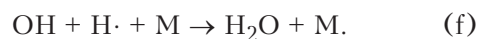
Таким образом, импульсный разряд может генерировать высоко реакционную плазму с низким энергопотреблением, поскольку подводимая энергия в основном используется на производство радикалов, ионов и возбужденных частиц с незначительными потерями на расширение канала и нагрев газа. Пульсирующий вклад энергии позволяет ограничить термические эффекты, следовательно, приводит к повышению энергетической эффективности.

В кислородсодержащих разрядах с водяными парами радикалы ОН генерируются при столкновении с атомами кислорода или электронами в соответствии с реакциями (а–с) [5–7]:



Плотность радикалов ОН увеличивается с повышением электронной плотности. Значительное повышение напряжения также приводит к росту тока и соответственно к увеличению плотности электронов, но энергетическая эффективность проведения плазмохимических реакций снижается.

В водных растворах может иметь место самофиксация радикалов ОН. Это следует из простой оценки времени их жизни, которое составляет около 1 мс [8]. Следовательно, процесс самофиксации работает на частоте около 1 кГц. В такой ситуации уровень концентрации радикалов ОН, которые остаются после разряда, может быть зафиксирован в течение последующего разряда. Процесс локального рождения и убыли радикалов ОН является случайным. Убыль радикалов ОН происходит в соответствии с реакциями:



Полосы испускания радикала ОН всегда присутствуют в спектре разряда с водяными парами. Интенсивность свечения радикалов ОН линейно растет с повышением энергии разряда. Радикалы ОН генерируются в канале разряда [9–11]. Прямые измерения методом лазерноиндуцированной флуоресценции показали, что плотность радикалов ОН приблизительно пропорциональна энергии, расходуемой разрядом (рис.1), и составляет $(2-4) \cdot 10^{14}$ см⁻³/мДж [9]. Импульсный разряд создавался в воздухе с содержанием водяного пара 2,4 % между электродами с зазором 16 мм для коронного разряда и 5 мм для барьерного разряда. Продолжительность импульса 100 нс с амплитудой приложенного напряжения 35 кВ. Амплитуда тока коронного разряда – 9 А, барьерного – 20 А.

Плотность и скорость убыли радикалов ОН зависят от их положения в разрядном зазоре. Из рис.2 видно, что скорость убыли радикалов ОН возрастает по мере удаления от поверхности анода. Вероятно, это вызвано различием в локальной газовой температуре. Выполненные измерения вращательной температуры ОН (предполагается, что она равна температуре газа) показали, что эта температура находится на уровне 400–600 К и после разряда через 50–100 мкс возрастает до 1000 и 600 К соответственно. Наиболее вероятное объяснение в том, что колебательная энергия молекул релаксирует в кинетическую [11].

Первичные активные частицы (радикалы, атомы, возбужденные молекулы) образуются в большой концентрации в первичной реакцион-

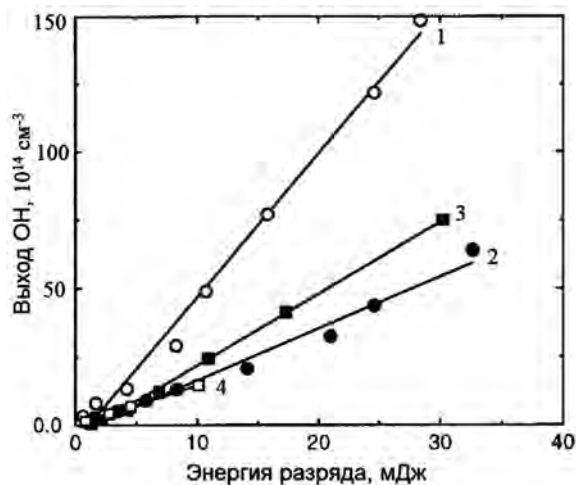


Рис.1. Выход радикалов ОН в зависимости от энергии разряда: 1, 2 – барьерный; 3, 4 – коронный; 1, 4 – отрицательный, 3, 4 – положительный.

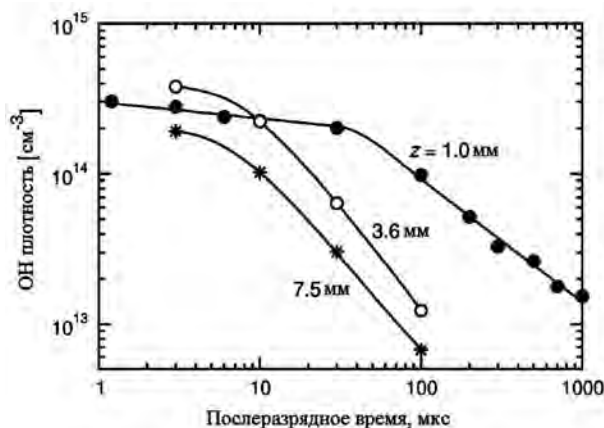


Рис. 2. Убыль плотности радикалов ОН после импульса положительной короны разряда в увлажненной смеси кислорода (2 %) с азотом на разных расстояниях от вершины анода. Амплитуда импульсного напряжения — 24 кВ, тока — 20 А. Длительность импульса тока 100 мкс от разряда емкости 860 пФ.

ной зоне в пределах разрядного канала. Далее они в результате конвекции и диффузии выносятся в раствор и взаимодействуют там с молекулами воды и растворенными или взвешенными частицами примесей, производя вторичные химически активные частицы [12]. Концентрация активных частиц и интенсивность физических воздействий (ультрафиолетовое излучение, ударные волны) сильно зависят от типа разряда и свойств раствора.

В технологии обработки водных растворов используют коронный, искровой и квазиобъемный типы разрядов, возбуждаемых непосредственно в воде, в газовой фазе с жидким электродом и в пузырьковой жидкости. В квазиобъемных разрядах, происходящих только в газах и смесях газ — жидкость, для избежания контракции и сохранения большого рабочего объема используются специальные приемы: сокращение длительности горения разряда (примерно до 10^{-7} с), увеличение скорости изменения напряженности поля примерно до 10^{11} В/мс, ограничение плотности разрядного тока, например, применением диэлектрических барьеров. Ввод в разрядный промежуток диэлектрического барьера (стекло, керамика, эмаль и т.п.) приводит к усложнению конструкции реактора. При масштабировании источника плазмы для промышленного применения с большим расходом воды важным показателем является увеличение объема активного плазменного разряда.

Известны и используются переходные формы разрядов (например, скользящий дуговой разряд, импульсный коронный разряд в переходном режиме, близком к моменту образования искры), параметры которых сильно отлича-

ются от обычных разрядов и обладают существенно большей степенью неравновесности [13]; время жизни активных радикалов очень короткое.

Для использования электрического разряда в крупномасштабной технологии очистки водных растворов должны быть приняты во внимание следующие аспекты:

- разработка концепции надежных и высоко-ресурсных реакторов, что в основном определяется электродной системой;
- разработка надежных, недорогих и простых импульсных источников электропитания;
- минимизация удельных затрат электроэнергии, поскольку высокие энергозатраты препятствуют широкомасштабной коммерциализации любой водоочистной технологии;
- наличие системы измерения и контроля производства активных частиц в разряде.

Кроме того, должны учитываться приведенные ниже основные положения.

1. Импульсный режим

Высокую напряженность электрического поля в воде ($E \approx 10^5$ В/см и выше) для пробоя и реализации неравновесного разряда можно создавать только в импульсном режиме. Из анализа многочисленных публикаций следует, что несмотря на неполное понимание процессов инициирования (зажигания) и развития разряда в жидкостях, накопленных данных достаточно для их технологического использования.

С точки зрения технологии наибольший интерес представляет определение условий, при которых осуществляется 100 %-й пробой на каждом импульсе, обеспечивающий наибольшую эффективность процесса. Экспериментальные данные по электрической прочности даже «предельно чистых» жидкостей разнообразны [14]. Основные характеристики зажигания разряда: напряжение зажигания, время запаздывания зажигания, место зажигания — в основном определяются соотношением управляемых параметров, а именно: электрическим полем, задаваемым разностью потенциалов, и геометрией промежутка. Однако точный расчет напряженности поля на электродах и в промежутке, который мог бы послужить основой при выводе критерия зажигания разряда, в настоящее время невозможен из-за отсутствия достоверных данных по многим параметрам [15, 16], которые в итоге подбираются опытным путем. Это связано с тем, что пробой возникает вслед за развитием в жидкости и замыканием разрядного промежутка разрядной структурой, качественно отличающейся от пробоя газов на малых промежутках. Пространственные и временные

характеристики разряда, начиная от момента подачи на разрядный промежуток напряжения, замыкания промежутка проводящим каналом и заканчивающихся спадом тока до нуля, определяют скоростной фотографической регистрацией канала с одновременным осциллографированием тока и напряжения.

Импульсный пробой в жидкости включает такие последовательные стадии разряда: 1) зажигание разряда; 2) развитие первичного канала диаметром 1–5 мкм происходит со скоростью 10^5 – 10^7 см/с и сопровождается протеканием тока 10^{-3} – 10^{-4} А; 3) преобразование первичного канала в лидерный с выносом потенциала высоковольтного электрода вглубь промежутка связано с повышением температуры и давления, которое приводит к ударному расширению канала, увеличению тока на 3–4 порядка с яркой вспышкой канала. В момент касания лидерным каналом плоскости или встречи двух развивающихся лидерных каналов начинается качественно новая стадия разряда, спад напряжения на разрядном промежутке и устанавливается дуга. Однако, ни одна из существующих сегодня теорий пробоя жидкостей не описывает развитие разряда, как многостадийный процесс.

Разряд в жидкости при микросекундной длительности оказывается схожим с пробоем длинных газовых промежутков, типа молнии. Рост разрядных структур, образованных разветвленными плазменными каналами, имеет стохастическую природу, носит вероятностный характер и обусловлен множеством взаимосвязанных электрических, гидродинамических, оптических и других явлений.

Для зажигания разряда и для пробоя в целом характерно явление запаздывания. Время задержки пробоя сильно зависит от полярности приложенного напряжения и нечувствительно к электропроводности воды. Свойства разрядных структур существенно определяются полярностью электрода, с которого наблюдается их рост (эффект полярности). Время задержки пробоя для положительной полярности намного меньше, чем для отрицательной (соответственно 2–30 и 55–120 мкс). Предпробойная энергии для отрицательной полярности больше, чем для положительной и в обоих случаях возрастает с увеличением электропроводности воды. Механизм распространения стримера в воде изучен слабо, однако основные характеристики, достаточные для технологических применений, известны. При использовании переменного напряжения лимитирующим фактором пробоя является развитие разряда с отрицательного электрода.

Процесс развития разряда в воде с отрицательного острия характеризуется аномально низкой скоростью движения лидера 1–2 км/с, с по-

ложительного — 10–20 км/с [15]. В процессе развития отрицательного лидера его канал вспыхивает через несколько микросекунд после начала прохождения тока [17]. Образование и движение в сильном электрическом поле носителей заряда обеспечивает интенсивное выделение тепловой энергии. Последнее переводит жидкость в сверхкритическое состояние, сопровождающееся практически мгновенным образованием зародышей газовой фазы высокого давления и температуры. За этим следует быстрое (сверхзвуковое) расширение, сопровождающееся формированием ударной волны, снижением температуры и давления и образованием газового канала. Расширение ствола канала происходит с малой (дозвуковой) скоростью 10^3 – 10^4 см/с.

Основным механизмом удлинения первичного канала является не движение границы газ — жидкость, а постоянное создание такой границы. Кинетика разряда существенно зависит от крутизны нарастания импульса. Для технологий обработки водных растворов заслуживает внимания явление, возникающее при большой напряженности и большой крутизне косоугольных импульсов, когда наблюдается одновременное развитие большого числа лидерных каналов, образующих сферу. Задача сводится к созданию возможности управляемого инициирования разряда при импульсном напряжении с высокой временной стабильностью.

При длительности импульсов напряжения порядка долей миллисекунд и меньше, подаваемого на электроды, погруженные в воду, ее нагрев в целом из-за джоулева тепла незначителен. Поскольку электропроводность диэлектрической среды экспоненциально зависит от температуры, то при выборе интервала между импульсами следует учитывать баланс между джоулевым теплом, выделившимся в канале разряда в момент прохождения тока, и его рассеиванием в радиальном направлении в паузах. Даже высокая частота срабатывания импульсного устройства не может снизить электрическую прочность воды, если ее температура не достигает температуры кипения, а длительность рабочего импульса близка к 1 мкс и менее [15]. В конечном счете частота следования импульсов сильно влияет на производство радикалов [17].

2. Напряжение

При проектировании и работе установок, использующих высоковольтный электрический разряд в жидкости, всегда возникает необходимость в выборе пробивного напряжения для стабильного и эффективного разряда в разнообразных условиях реализации технологии. Ре-

шающим для выяснения механизмов пробоя жидкости является вопрос о напряженности электрического поля, при которой начинается формирование канала разрядной структуры. Распределение напряженности электрического поля между электродами необходимо для расчета вольт-амперной характеристики разряда. К первичным технологическим условиям, на которые можно влиять, следует отнести исходную удельную электропроводность рабочей среды, гидростатическое давление в жидкости, ее температуру, газонасыщенность. Известно, что напряжение зажигания канала разряда в жидкости слабо зависит от длины межэлектродного промежутка при изменении ее в широких пределах [14, 16]. Увеличение времени до пробоя приводит к сближению вольт-секундных характеристик для разных межэлектродных расстояний, то есть пробивные напряжения приближаются к напряжению зажигания разряда в воде (рис.3) [18].

Считается установленным экспериментальный факт предпочтительного зажигания импульсного разряда на аноде, а не на катоде. Хорошо известно также, хотя механизм не ясен, явление снижения электрической прочности жидкостей со взвешенными частицами [15]. Напряжение зажигания зависит от скорости подъема напряжения на промежутке и крутизны фронта импульса напряжения. Поведение жидкости, содержащей микропузырьки в разрядном промежутке, отличается от поведения однородных жидкостей. Во всех случаях разряд зажигается и распространяется по внутренней поверхности пузырька, предпробивное время в присутствии пузырька значительно меньше, чем в его отсутствие.

В случае анодного зажигания наблюдаются серии ударных волн, связанных с зажиганием

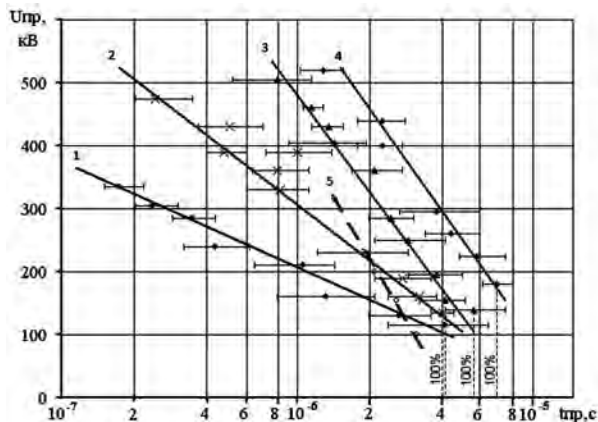


Рис.3. Вольт-секундные характеристики воды при удельном электрическом сопротивлении $\rho = 4,1 \times 10^3$ Ом·см и разных межэлектродных зазорах $L_{мэ}$, мм: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 50; 4 — 90; 5 — 50 мм ($\rho = 3 \times 10^5$ Ом·см), электроды «острие — плоскость», пробой на фронте.

разряда, распространением сверхзвукового стримера, выделением энергии при замыкании стримером межэлектродного промежутка.

В случае катодного зажигания на поверхности пузырька развиваются возмущения в виде «куста», распространяющегося с дозвуковой скоростью в сторону противоположного электрода [19–21]. При этом можно получить множественный (рассеянный) разряд от одного источника питания.

3. Ток, тип и форма разряда

Эффективность генерирования активных химических частиц, включая O_3 , OH , O , H_2O_2 , сильно зависит от вида электрического разряда, вкладываемой мощности и характера газожидкостного контактирования. Форма разрядной структуры является важной характеристикой разряда в жидкости, которая тесно связана с динамикой его развития и согласована со скоростью роста. Одним из самых общих факторов, определяющих динамику роста, является распределение электрического поля в межэлектродном промежутке, поэтому считается, что рост разрядной структуры управляется преимущественно распределением напряженности электрического поля по периметру разрядной структуры.

Коронный разряд представляет собой многократно повторяющийся процесс поджига, который распространяется на ограниченное расстояние: от проводника до области, где напряженность поля уже недостаточна для поддержания разряда. Искровой разряд, в отличие от коронного, приводит к пробоям. Этот электрический разряд имеет вид ярких прерывистых, зигзагообразных, разветвляющихся, заполненных ионизированным газом (плазмой) нитей-каналов, которые пронизывают промежуток между электродами и исчезают, сменяясь новыми. Инициирование разряда с многоканальной коммутацией (нескольких разрядных каналов) возможно за счет геометрии электродов, а также созданием газовых полостей, то есть усилением поля, иницирующем развитие разрядных каналов в режиме самопробоя.

Характерной особенностью пробоя жидкостей является разброс времени инициирования разряда. Вероятность коммутации по нескольким каналам может быть повышена увеличением количества параллельно развивающихся каналов и удалением их друг от друга на расстояние, время прохождения которого электромагнитной волной больше разброса времени разряда.

4. Водный раствор и гидродинамические условия

Характерной особенностью импульсного пробоя жидкостей, по сравнению с пробоем га-

зов, является зависимость электрической прочности от длительности воздействия напряжения. При равной длительности воздействия напряжения уровень прочности жидкостей различен при воздействии импульсов разной формы. Поэтому длительность является важным, но не единственным параметром импульса. Это обстоятельство обуславливает необходимость поиска параметров импульсного напряжения, однозначно определяющих характер предпробивных процессов в жидкости, и, следовательно, ее электрическую прочность [14]. Наличие газа в жидкости не снижает ее электрическую прочность, а может даже повышать.

В зависимости от длительности воздействия напряжения и проводимости среды возможны два различных механизма импульсного пробоя жидкости: электротепловой и электрический. Электротепловой пробой возникает вслед за образованием газопаровой полости, скоплением микропузырьков и развитием в них ионизации с образованием плазмы. Электрический пробой обусловлен развитием ионизации в объеме жидкости или на границе фазового перехода в пузырьковой жидкости.

Импульсный разряд при обработке водных растворов имеет ограничения, связанные с диапазоном электропроводности воды, в котором эффективно возбуждается пульсирующий коронный разряд. При электропроводности менее 10 мкС/см область значений приложенного напряжения для образования короны без искрения будет узкой. При электропроводности более 400 мкС/см стримеры становятся короткими, и эффективность производства радикалов падает. Производство гидроксил-радикалов и атомарного кислорода наиболее эффективно в воде с электропроводностью менее 100 мкС/см [2]. Зависимость напряжения пробоя межэлектродного промежутка от удельной электропроводности жидкости имеет минимум (рис.4) [19].

Вследствие того, что плотность жидкости примерно в 2000 раз выше, чем газов при атмосферном давлении, скорость расширения канала разряда в жидкости существенно меньше, чем в газах. Ограниченная скорость расширения канала препятствует образованию высокопроводящего канала и ограничивает его распространение. Для компенсации этого явления требуется повышение напряжения на разрядном промежутке. Уменьшение электрической прочности жидкости при увеличении электропроводности приводит к повышению роли электротепловой формы пробоя, вызванного ионным током. При импульсных воздействиях напряжения длительностью десятки и менее микросе-

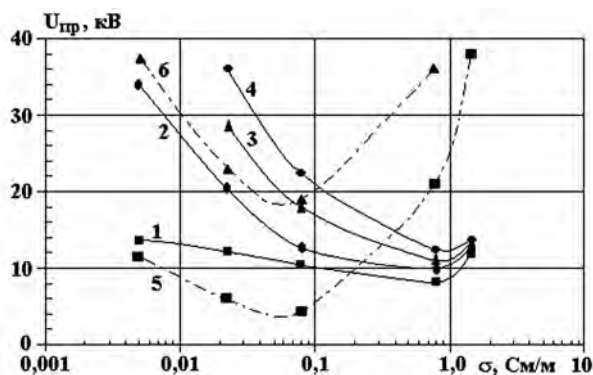


Рис.4. Зависимость пробивного напряжения от электропроводности среды для длины межэлектродного зазора $L_{\text{мэз}} = 25$ мм при положительной (1–4) и отрицательной (5, 6) полярности электрода при гидростатическом давлении $P_{\text{гс}}$, МПа: 1 – 0,1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 30; 5 – 0,1; 6 – 5.

кунд для жидкостей различного химического состава разрядные характеристики (пробивное напряжение, скорость развития разряда) не коррелируют с электропроводностью.

5. Источник электропитания

Важнейшим элементом установки является источник импульсного напряжения. Диапазон длительностей импульсов, применяемых в импульсных коронных разрядах, изменяется от 10^{-3} до 10^{-9} с. Требования к длительности импульса, частоте повторения, амплитуде импульса и скорости нарастания фронта для различных условий имеют существенные отличия. Создание надежных высоковольтных импульсных систем является приоритетной задачей.

При реализации конкретного технологического процесса следует управлять энергетическими характеристиками разряда. Основным способом является регулирование величины напряжения в разрядном контуре. Изменение типа разряда осуществляется организацией импульсных систем питания, включающих источник питания с электродным узлом. Эффективным автоматическое управление высоковольтным источником дает возможность проводить обработку в наиболее выгодных режимах. Важным фактором является стоимость источника электропитания и эффективность преобразования энергии на входе в полезную энергию разряда, расходуемую на генерирование активных частиц с минимальными потерями.

Импульсная техника включает в себя устройство для накопления, сжатия и передачи в нагрузку импульсной электрической энергии больших мощностей. Принцип формирования импульсов высокого напряжения или тока относительно прост: сравнительно медленно энергия

накапливается обычно в емкостном накопителе, а затем с помощью коммутатора быстро передается в нагрузку. Таким образом при малой длительности импульса даже при небольших энергиях можно получить гигантские мощности. Наиболее распространенное техническое решение — это коммутация заряженного конденсатора.

Общим недостатком импульсных схем питания является усложнение источника питания, поскольку создание надежно работающих высоковольтных генераторов импульсов намного сложнее обычного высоковольтного источника.

Для промышленного оборудования плазмохимической обработки водных растворов с использованием импульсного электрического разряда с учетом противоречивых требований достаточные параметры импульсов на нагрузке следующие:

- амплитуда напряжения — десятки киловольт;
- токи — от единиц до сотен ампер;
- мощностью 10^6 – 10^9 Вт;
- энергия в одном импульсе — 1–10 Дж;
- длительность импульса — 1–100 мкс;
- частота чередования импульсов — десятки-сотни герц.

6. Электроды

Плазменный разряд при обработке водных растворов имеет и недостатки. Негативный эффект связан с эрозией заостренного высоковольтного электрода. Повышенная напряженность электрического поля достигается благодаря заострению электрода. Электрическое поле обратно пропорционально радиусу кривизны на его вершине [22]. Следовательно, максимальное электрическое поле может быть получено простым снижением радиуса кривизны. Это намного проще повышения напряжения в источнике электропитания, поскольку последнее связано с требованием усиления электроизоляции. В реальном устройстве нужен компромисс, с одной стороны, между формой и конструкцией электродной системы, с другой — между временем их работы.

Промышленное использование систем плазменной обработки водных растворов во многом сдерживается отсутствием конструкции электро-разрядной камеры с длительным ресурсом работы электродов. Он ограничивается эрозией, что, в первую очередь, относится к острым электродам, инициирующим разряд.

В работе [23] показано, что при характерных условиях работы плазменного модуля для очистки воды (амплитуда тока разряда — 25–

30 А, длительность импульса — 20–200 мкс, частота следования импульсов — 50–100) эрозия электродов определяется тепловым и кавитационным воздействием. Вдув газа ослабляет кавитационное воздействие, упрощает пробой и позволяет использовать массивные электроды. Для массивных электродов (стержневых диаметром 10 мм) удельная эрозия практически не зависит от свойств материала (испытывались медь, сталь и сплавы, содержащие вольфрам и молибден) и составляет $(2,5$ – $3,6) \times 10^{-8}$ кг/с.

За время действия импульса под пятном разряда поверхность прогревается до температуры кипения для меди и стали приблизительно за 3 мкс. После достижения температуры кипения эрозия возрастает линейно.

Вследствие разрушения электродов и поступления их материала в плазму развивающегося разряда следует ожидать существование связи электрической прочности жидкостей в коротких промежутках с термодинамическими характеристиками материала электродов. Однако проверки показали, что изменение в широких пределах термодинамических свойств материала электродов незначительно изменяют электрическую прочность жидкостей, при этом основное влияние оказывает материал анода [15].

7. Компоновка реактора

Попытки применения мощных импульсных разрядов (примерно 1 кДж/имп.), которые нашли широкое применение в промышленности, для очистки водных растворов дальше лабораторных исследований не продвинулись. Основные причины заключались в невозможности создания надежного, длительно работающего реактора. Мощный разряд создает большие динамические нагрузки, в первую очередь, на электродный узел, что приводит к его разрушению. Возникают также проблемы в создании длительно работающего генератора импульсов и гидравлической схемы установки непрерывного действия. Всех перечисленных недостатков лишен импульсно-периодический разряд с малым энерговыделением в импульсе около 1 Дж [24].

Для обеспечения химической эффективности процессов в реакторе, выражаемой в количестве реакций на единицу входной мощности, или в генерировании реактивных частиц, или в разрушении целевых соединений, газофазный разряд наиболее эффективно соединять либо с пленкой жидкости, либо с каплями. Основная причина заключается в том, что для генерирования газожидкостной плазмы требуется намного меньше энергии, чем для прямого генерирования плазмы в жидкой фазе. Кроме того, в



Рис.5. Общий вид универсальной установки обработки водных растворов.

случае тонких пленок или капель жидкости реагенты образуются в газе или на границе раздела и проникают в объем жидкости благодаря высокой скорости массообмена, обусловленной волновыми возмущениями и большой поверхностью раздела.

Получение активных частиц внутри жидкой фазы под действием плазмы наиболее целесообразно, когда оба электрода расположены в объеме жидкости, что позволяет более эффективно использовать их для инициирования химических процессов в растворе.

Расчетные оценки реактора для разложения растворенных органических соединений в водном растворе могут быть выполнены с учетом удельного энергопотребления, которое находится в пределах 10^{-10} – 10^{-8} моль/Дж; для декolorизации красителей – 10^{-7} моль/Дж [23]. Важной особенностью при исследовании распространения электрических разрядов по свободной поверхности воды является то, что длина распространения разряда может в несколько раз превышать предельный размер пробойного промежутка в воздухе [25–27].

Установлено, что разряд существует в интервале электрической проводимости воды от 10^{-5} до 10^{-2} (Ом·м) $^{-1}$, при этом длина разряда практически не зависит от величины данного

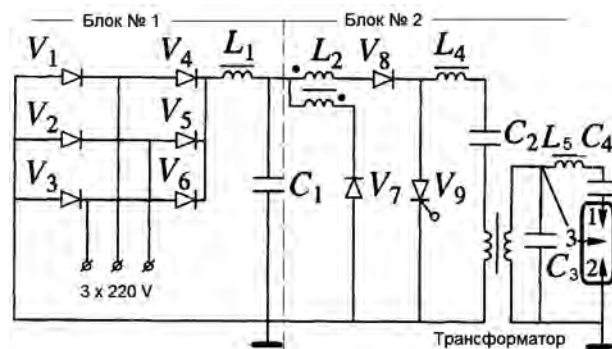


Рис.6. Схема разрядно-импульсного высоковольтного источника электропитания.

параметра. Изменение полярности напряжения на электродах в этом случае практически не влияет на картину развития разряда.

С использованием описанного выше всего комплекса положительных факторов, сопровождающих разряд (активные короткоживущие частицы, озон, ультрафиолет, электрическое поле и др.), создана универсальная установка обработки водных растворов (рис.5).

Отличительной особенностью установки являются параметры импульса, создаваемого специально разработанными источниками электропитания. Схемное решение, удовлетворяющее указанным выше требованиям, приведено на рис.6 с выходными параметрами установки и предельными выходными параметрами высоковольтного источника электропитания.

Выходные параметры установки:

Производительность	–	до 1 м ³ /ч
Электропроводность раствора	–	10–400 мкС/см
pH раствора	–	до 12
Газосодержание раствора	–	0,3–0,9

Предельные выходные параметры источника питания:

Амплитуда напряжения	–	до 15 кВ
Частота следования импульсов	–	до 500 Гц
Минимальная длительность импульса	–	0,5 мкс
Выходная средняя мощность	–	0,25–2,5 кВт

Примечательно, что описанная выше схема позволяет возбуждать горение двух параллельных разрядов (рис.7).

Водный раствор подают в нижнюю часть рабочего объема плазменного модуля (см. рис.5). В него вдувают через струйный диспергатор-формирователь рабочий газ (воздух, углекислый газ или их смесь). Сформированная в сопле диспергатора водно-пузырьковая струя направляется вверх вдоль стенки модуля. В зоне расположения электродов вся жидкость в рабочем объеме плазменного модуля равномерно заполняется газовыми пузырьками. Газожидкостная смесь

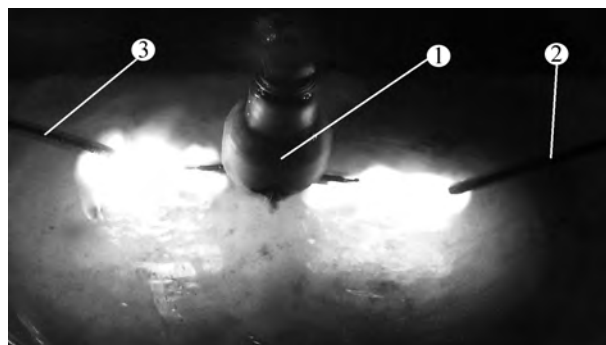


Рис.7. Параллельное горение двух электрических разрядов над поверхностью воды от источника электропитания: 1–3 – номера электродов.

проходит последовательно через зону объемного рассеянного электрического разряда, горящего между электродами, через технологический канал и выходит наружу. Всплывающие пузыри на выходе технологического канала сливаются, увеличивают свои размеры и образуют структуры случайной формы.

Стабилизация рабочих параметров при обработке водных растворов обеспечивается благодаря совокупности использования различных операций и физических эффектов. Диспергирование рабочего газа происходит в затопленной сверхзвуковой струе. Сверхзвуковое истечение газа в жидкость приводит к формированию отчетливой сплошной струи, которая затем дробится в связи с падением скорости движения газа и воздействием возмущающего движения жидкости в пограничном слое. Течение газовой струи в воде автомодельное, и при расчетах могут быть применены известные зависимости.

При больших скоростях истечения газа в жидкость вихревые движения жидкости в зоне проникновения газа усиливаются и вызывают дробление газовой струи на границе раздела фаз. В первом приближении характерные размеры образующегося деформированного пузыря пропорциональны радиусу отверстия внутреннего сопла диспергатора. Однако, далее по течению при большом объемном газосодержании, определяемом как отношение объемов газа к воде ($\phi > 0,3$), обычно, если не будут приняты специальные меры, происходит переход от пузырькового режима течения в поршневой. Стабильное пузырьковое течение в требуемом технологическом диапазоне при газосодержании $0,3 < \phi < 0,9$ организовать непросто, и нет возможности объединить разрозненные теоретические и экспериментальные данные в стройную систему, позволяющую обеспечить инженерные расчет и проектирование плазменных устройств с течением газожидкостных сред при наличии физико-химических превращений и электрического разряда при высоких объемных газосодержаниях ($\phi > 0,3$).

Газожидкостная среда при $\phi > 0,3$ имеет две качественные особенности, сильно отличающие ее от газа и жидкости:

1) скорость звука в ней может быть на порядок меньше скорости звука в газе и на два порядка меньше, чем в жидкости. Это открывает новые возможности для плазменной обработки, так как во фронте ударной волны вследствие адиабатического сжатия могут возникать высокие температуры, что благоприятствует электрическому пробое и образованию радикалов;

2) наличие большой удельной поверхности раздела фаз газ — жидкость. Это приводит к ускорению протекания гетерогенных реакций. Скорости этих реакций возрастают также при уменьшении диаметра пузырьков. Размер пузырьков оценивали по фотографиям (см. рис.3).

Результаты измерений подтвердили теоретические положения, что основным механизмом дробления пузырьков является возмущение поверхности раздела фаз за счет больших касательных напряжений. С увеличением числа Маха примерно до 1,6 средний диаметр пузырьков монотонно уменьшается. При работе с числом Маха более 1,6 падает дальнобойность газопузырьковой струи вследствие усиления волновой структуры на начальном участке газовой струи и соответственно крупномасштабной турбулентности, что приводит к росту среднего диаметра пузырьков. Оптимизация диспергатора с учетом указанных закономерностей обеспечивает упорядоченное заполнение рабочего объема плазменного модуля в межэлектродном зазоре пузырьками с узкой фракцией 0,5–1,5 мм.

Сформированная в диспергаторе газопузырьковая струя направляется вверх на электроды. У стенки рабочего канала плазменного модуля имеет место падение газосодержания, и частота прохождения пузырьков здесь уменьшается практически до нуля. В соответствии с эффектом Коанда, за счет отсутствия подсоса жидкости в пограничный слой со стороны стенки там понижается давление, и струя отклоняется, то есть «прилипает» к стенке. При встрече с электродом газопузырьковая струя скользит по его поверхности от места входа в рабочую полость к концу и заполняет пузырьками воду в межэлектродном зазоре (рис.8).

В результате принятых мер в межэлектродном зазоре плазменного модуля создается осо-



Рис.8. Струйный диспергатор: 1 — электроды; 2 — межэлектродное пространство; 3 — газопузырьковая струя; 4 — сверхзвуковые сопла.

бая форма объемного импульсного электрического разряда с самостоятельным режимом горения в диспергированной водной среде. Это дало возможность значительно снизить энергопотребление и существенно повысить эффективность обработки.

Выводы

Основываясь на естественных процессах совместного действия природных окислителей (озона, атомарного кислорода, радикалов ОН и других активных частиц) и УФ-излучения, генерируемых в дисперсном водном потоке импульсным электрическим разрядом, создан образец установки, нацеленный на широкомасштабное использование. При этом воспроизводятся явления, происходящие в природе во время грозы, сохраняются естественные свойства воды, так как электрические разряды развиваются на границе раздела жидкость – газ. Данный комплекс, выполненный в модульном исполнении, легко встраивается в системы обработки водных растворов для очистки от тяжелых металлов, радионуклидов, солей жесткости, для дезинфекции и т.д.

Список литературы

- Hsu-Hui Cheng, Shiao-Shing Chen, Yu-Chi Wu, Din-Lit Ho. Non-Thermal Plasma Technology for Degradation of Organic Compounds in Wastewater Control : A critical review // J. Environ. Eng. Manage. – 2007. – Vol.17, № 6. – P. 427–433.
- Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Выходы радикальных продуктов разложения воды при разрядах с электролитными электродами // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37, № 5. – С. 367–372.
- Yong Yang, Young I. Cho, Alexander Fridman. Plasma Discharge in Liquid. Water Treatment // Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300. – 2012. – 175 p.
- The UV/Oxidation Handbook. Solarchem Environmental Systems. – Markham, Ontario, Canada. – 1994. – 68 p.
- Marode E. The mechanism of spark breakdown in air at atmospheric pressure between a positive point and a plane. I. Experimental : Nature of the streamer track // J. Appl. Phys. – 1975. – Vol. 46. – P. 2005–2015.
- Malik M.A., Ghaffar A., Malik S.A. Water purification by electrical discharges // Plasma Sources Sci. Technol. – 2001. – Vol. 10. – P. 82–91.
- Lee C., Graves D.B., Lieberman M.A., Hess D.W. Global Model of Plasma Chemistry in a High-Density Oxygen Discharge // J. Electro-chem. Soc. – 1994. – Vol.141. – P. 1546–1555.
- Peyroux R., Pignolet P., Held B. Kinetic simulation of gaseous species created by electrical discharge in dry or humid oxygen // Journal of Physics D: Applied Physic. – 1989. – Vol. 22. – P. 1658–1667.
- Yasuoka K., Sato K. Development of Repetitive Pulsed Plasmas in Gas Bubbles for Water Treatment // International Journal of Plasma Environmental Science & Technology. – 2004. – Vol. 3, № 1. – P. 022–027.
- Ryo Ono, Tetsuji Oda. Measurement of OH Radicals in Pulsed Corona and Pulsed Dielectric Barrier Discharge // IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials. – 2003. – Vol. 123, № 9. – P. 920–925.
- Ryo Ono, Tetsuji Oda. Optical Diagnosis of Pulsed Streamer Discharge under Atmospheric Pressure // International Journal of Plasma Environmental Science & Technology. – 2007. – Vol. 1, № 2. – P. 123–129.
- Nakagawara N., Yasuoka K., Ishii S. OH Radical Distribution in a Pulsed Atmospheric Discharge by LIF Measurement // 5th Asia-Pacific Int. Symp. on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT-5). Takao, TAIWAN (12.12.2007). – Takao, 2007. – P. 98–101.
- Yong Yang. Plasma Discharge in Water and Its Application for Industrial Cooling Water Treatment // Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University of Doctor of Philosophy. – June 2011. – 172 p.
- Медведев Д.Д. Неравновесные плазмохимические процессы в переходных импульсно-периодических разрядах в газах и жидкостях : Автореф. ... дис. канд. физ.-мат. наук. – М., 2012. – 24 с.
- Ушаков В.Я., Клишкин В.Ф., Коробейников С.М., Лопатин В.В. Пробой жидкостей при импульсном напряжении. – Томск : Изд-во науч.-техн. лит., 2005. – 488 с.
- Ушаков В.Я. Импульсный электрический пробой жидкостей. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 1975. – 256 с.
- Jong-Hyuk Choi, Bok-Hee Lee. Electrical Properties Associated with Discharge Developments in Water Subjected to Impulse Voltages // Journal of Electrical Engineering & Technology. – 2010. – Vol. 5, № 1. – P. 156–162.
- Карпов Д.И. Моделирование иницирования и роста разрядных структур в жидких диэлектриках : Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2012. – 25 с.
- Lukes P., Ruma, Aoki N., Hosseini S.H.R. et al. Effects of pulse frequency on plasmachemical activity of electrical discharge in water // 31st ICPIG, Granada, Spain, July 14–19, 2013. – Granada, 2013. – P. 10–11.
- Важов В.Ф., Козлова Н.В. Импульсная электрическая прочность воды и гранита // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 1 (2). – С. 79–85.
- Поклонов С.Г. Определение напряжения пробоя водного межэлектродного промежутка // Электронная обработка материалов. – 2010. – № 1. – С. 72–78.
- Коробейников С.М., Мелехов А.В., Посух В.Г. и др. Экспериментальные исследования поведения

- пузырьков в воде // Теплофизика высоких температур. — 2001. — Т. 39, № 2. — С. 163–168.
23. Yasuoka K. and Sato K. Development of Repetitive Pulsed Plasmas in Gas Bubbles for Water Treatment // International Journal of Plasma Environmental Science and Technology. — 2009. — Vol. 3. — P. 22–27.
24. Горячев В.Л., Уфимцев А.А., Ходаковский А.М. О механизме эрозии электродов при импульсных разрядах в воде с энергией в импульсе ~ 1 Дж // Письма в Журн. теорет. физики. — 1997. — Т. 23, № 10. — С. 25–29.
25. Горячев В.Л., Рутберг Ф.Г., Федюкович В.Н. О некоторых свойствах импульсно-периодического разряда с энергией в импульсе ~ 1 Дж в воде, применяемого для ее очистки // Теплофизика высоких температур. — 1996. — Т. 34, № 5. — С. 757–76024.
26. Bruce R. Locke. Environmental applications of electrical discharge plasma with liquid water. — A mini review // International Journal of Plasma Environmental Science and Technology. — 2012. — № 6. — P. 194–203.
27. Шмелев В.М., Марголин А.Д. Распространение электрического разряда по поверхности воды и полупроводника // Теплофизика высоких температур. — 2003. — Т. 41, № 6. — С. 831–838.

Поступила в редакцию 07.07.16

Петров С.В.¹, докт. техн. наук,
Ольховиков О.В.², канд. экон. наук

¹ *Институту газу НАН України, Київ*

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: vizana.sp@gmail.com

² *ТОВ «Центр експертних технологій», Київ*

a/c 12, 02206 Київ, Україна, e-mail: olegexpert5@gmail.com

Плазмохімічна обробка водних розчинів з використанням імпульсного електричного розряду. Створення промислового обладнання (Огляд)

На основі сучасних уявлень про закономірності ініціації та розвитку розряду в рідких діелектриках виконано науково-технічне обґрунтування побудови системи плазмової обробки водних розчинів з перспективою масштабування на велику продуктивність. Особливу увагу приділено генеруванню високореакційної плазми з низьким енерго-споживанням. Це досягається за рахунок таких технічних рішень: 1) резонансне розділення імпульсу на два канали, при цьому від одного джерела електроживлення збуджуються два незалежних електричних розряда з енергіями близько 1 Дж; 2) створення у міжелектродних проміжках умов для горіння самостійного об'ємного розряду на межах фазового переходу, при цьому увесь об'єм оброблюваного розчину ефективно насичується радикалами ОН. Крім того, за рахунок оптимального співвідношення тривалості імпульсу до частоти проходження імпульсів забезпечується самофіксація (підтримка середньої концентрації на заданому рівні) радикалів ОН в усьому об'ємі розчину. Створено пілотний зразок установки, націлений на широкомасштабне використання. Даний комплекс, виконаний у модульному варіанті, легко вбудовується у систему обробки водних розчинів для очищення від важких металів, радіонуклідів, солей жорсткості, дезинфекції і таке інше. *Бібл. 27, рис. 8, табл. 1.*

Ключові слова: імпульсний електричний розряд, бульбашковий водний розчин, радикали ОН, пробій.

Petrov S.V.¹, Doctor of Technical Sciences,
Olhovikov O.V.², Candidate of Economic Sciences

¹ **The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev**
 39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: vizana.sp@gmail.com

² **The Center of Expert Technologies Ltd., Kiev**
 Mail Box 12, 02206 Kiev, Ukraine, e-mail: olegexpert5@gmail.com

Plasma Chemical Processing of Water Solutions with Use of the Pulsed Electrical Discharge. Creation of the Industrial Equipment (Review)

On the basis of modern representations about laws of underwater discharge phenomena caused by Impulse voltages the scientific and technical substantiation of construction of system of plasma processing of water solutions with scaling prospect on the big productivity is executed. The special attention is given to generating of highly reactionary plasma with low power consumption. It is reached at the expense of a number of technical decisions. The first - resonant split of an impulse into two channels. Thus from one source of power supply is generating two independent electric discharges with energies ~ 1 J are raised. The second - creation in interelectrode gaps of conditions for burn of the independent electrical discharges on borders of phase transition. Thus all volume of a processed solution is effectively sated with radicals OH. Besides, self-fixing (maintenance of average concentration of the OH in all volume of a solution) is provided at the expense of an optimum ratio of duration of an impulse to frequency. The sample of pilot installation aimed at large-scale use is created. The given hardware executed in modular version, is easily built in systems of processing of water solutions for purification of heavy metals, radionuclides, salts of rigidity, disinfection etc. *Bib. 27, Fig. 8, Tab. 1.*

Key words: the pulsed electrical discharge, a bubbled water solution, radicals OH, breakdown.

References

- Hsu-Hui Cheng, Shiao-Shing Chen, Yu-Chi Wu and Din-Lit Ho., Non-Thermal Plasma Technology for Degradation of Organic Compounds in Wastewater Control : A critical review, *J. Environ. Eng. Manage*, 2007, 17 (6), pp. 427–433.
- Polyakov O.V., Badalyan A.M., Bakhturova L.F. [Exits of reaction product of decomposition of water at discharge with electrolyte electrodes], [*High Energy Chemistry*], 2003, 37 (5), pp. 367–372. (Rus.)
- Yong Yang, Young I. Cho, Alexander Fridman. Plasma Discharge in Liquid. Water Treatment, *Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300*, 2012, 175 p.
- The UV/Oxidation Handbook. Solarchem Environmental Systems, Markham, Ontario, Canada, 1994, 68 p.
- Marode E. The mechanism of spark breakdown in air at atmospheric pressure between a positive point and a plane. I. Experimental: Nature of the streamer track, *J. Appl. Phys.*, 1975, 46, pp. 2005–2015.
- Malik M. A., Ghaffar A., and Malik S. A., Water purification by electrical discharges, *Plasma Sources Sci. Technol*, 2001, 10, pp. 82–91.
- Lee C., Graves D. B., Lieberman M. A., and Hess D. W. Global Model of Plasma Chemistry in a High-Density Oxygen Discharge, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141, pp. 1546–1555.
- Peyroux R., Pignolet P. and Held B. Kinetic simulation of gaseous species created by electrical discharge in dry or humid oxygen, *Journal of Physics D: Applied Physic*, 1989, 22, pp. 1658–1667.
- Yasuoka K. and Sato K. Development of Repetitive Pulsed Plasmas in Gas Bubbles for Water Treatment, *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 2004, 3 (1), pp. 022–027.
- Ryo Ono, Tetsuji Oda. Measurement of OH Radicals in Pulsed Corona and Pulsed Dielectric Barrier Discharge, *IEEE Transactions on Fundamentals and Materials*, 2003, 123 (9), pp. 920–925.
- Ryo Ono and Tetsuji Oda Optical Diagnosis of Pulsed Streamer Discharge under Atmospheric Pressure // *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 2007, 1 (2), pp. 123–129.
- Nakagawara N., Yasuoka K., Ishii S. OH Radical Distribution in a Pulsed Atmospheric Discharge by LIF Measurement, *5th Asia-Pacific Int. Symp. on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT-5)*. Takao, Taiwan, 2007, pp. 98–101.
- Yong Yang. Plasma Discharge in Water and Its Application for Industrial Cooling Water Treatment,

- Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University of Doctor of Philosophy*, June 2011, 172 p.
14. Medvedev D.D. [Non-equilibrium plasma chemical processes in transitive pulse-periodic discharges in gases and liquids], Autoreferat, Moscow, 2012, 24 p. (Rus.)
 15. Ushakov V.Ya., Klimkin V.F., Korobeinikov S.M., Lopatin V.V. [Impulse Breakdown of Liquids], Tomsk : Publishing house of the scientific and technical literature, 2005, 488 p. (Rus.)
 16. Ushakov V.Ya. [Impulse Electrical Breakdown of Liquids], Tomsk : The publishing House of Tomsk state university, 1975, 256 p. (Rus.)
 17. Jong-Hyuk Choi and Bok-Hee Lee. Electrical Properties Associated with Discharge Developments in Water Subjected to Impulse Voltages, *Journal of Electrical Engineering & Technology*, 2010, 5 (1), pp. 156–162.
 18. Karpov D.I. [Modelling of initiation and growth of discharge structures in liquid dielectrics]. Autoreferat Ph.D., Tomsk, 2012, 25 p. (Rus.)
 19. Lukes P., Ruma, Aoki N., Hosseini S.H.R., Sakugawa T., Akiyama H. Effects of pulse frequency on plasmachemical activity of electrical discharge in water, *31st ICPIG, Granada, Spain*, July 14–19, 2013, Granada, 2013, pp. 10–11.
 20. Vashov V.F., Kozlova N.V. [Pulse electric strength of water and granite], [*Siberian Journal of Science*], 2012, (1), pp. 79–85. (Rus.)
 21. Poklonov S.G. [Definition of breakdown voltage of a water interelectrode gap], *Electronnaya obrabotka materialov*, 2010, (1), pp. 72–78. (Rus.)
 22. Korobeinikov S.M., Melekhov A.V., Posukh V.G., Antonov V.M., Royak M.E. [Experimental investigation of bubbles behavior in water], *Teplofizika vysokikh temperatur [High Temperature]*, 2001, 39 (2), pp. 163–168. (Rus.)
 23. Yasuoka K. and Sato K. Development of Repetitive Pulsed Plasmas in Gas Bubbles for Water Treatment, *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, 2009, 3, pp. 22–27.
 24. Goryachev V.L., Ufimtsev A.A., Hodakovskiy A.M. [About the mechanism of erosion of electrodes at pulse discharges in water with energy in an impulse ~ 1 J], [*Technical Physics Letters*], 1997, 23 (10), pp. 25–29. (Rus.)
 25. Goryachev V. L., Rutberg P.G., Fedukovich V.N. [About some properties of the impulse-periodic discharge with energy in an impulse ~ 1 J in the water, applied to its cleaning], *Teplofizika vysokikh temperatur [High Temperature]*, 1996, 34 (5), pp. 757–760. (Rus.)
 26. Bruce R. Locke. Environmental applications of electrical discharge plasma with liquid water - A mini review, *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, 2012, (6), pp. 194–203.
 27. Shmelev V.M., Margolin A.D. [Propagation of an electric discharge over the surface of water and semiconductor], *Teplofizika vysokikh temperatur [High Temperature]*, 2003, 41 (6), pp. 735–741. (Rus.)

Received July 7, 2016