

Физика плазмы и плазменные технологии

УДК 37.528

Поверхностный разряд внутри воздушной каверны в воде

В. М. Шмелев

Институт химической физики РАН, Москва, Россия

А. М. Анпилов, Э. М. Бархударов

Институт общей физики РАН, Москва, Россия

Исследовано распространение поверхностного разряда внутри воздушной каверны в объеме воды. Обнаружены две стадии развития поверхностного разряда, отражающие первоначальное формирование слаботочного неравновесного коронного разряда с последующим переходом его в равновесный сильноточный искровой разряд. Найдены области существования незавершенного поверхностного коронного разряда. Измерены плотность электронов в сильноточной фазе ($\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и изменение водородного показателя воды.

Импульсные электрические разряды в воде или на ее поверхности могут быть эффективно использованы для ее очистки от биологических объектов и органических загрязнителей [1–12]. Такие разряды являются источником мощного УФ-излучения и активных частиц, поэтому их основное воздействие на органические и биологические загрязнители в воде проявляется через химические и фотохимические реакции, а также при прямом воздействии УФ-излучения на микроорганизмы и органические молекулы.

При высоком энерговкладе в разряд (порядка десятка килоджоулей в импульсе) разрушение примесей и биологических объектов происходит дополнительно путем воздействия ударной волны [4–6]. В ряде устройств разряд организуют с одновременной подачей в межэлектродное пространство диспергированного воздуха, что существенно увеличивает эффективность его воздействия. Окислительные процессы деструкции загрязнителей усиливаются за счет появления в пузырьках воздуха активных окислителей O_2 , O_3 , что обуславливает заметное (более чем в два раза для фенольной воды) увеличение скорости разложения загрязнителей и уменьшение затраченной удельной энергии. В работах [1, 2] при обработке загрязненной воды коронным разрядом также обнаружено, что насыщение ее пузырьками воздуха приводит к увеличению эффективности очистки.

Диагностика развития стримерного и искрового разрядов в этих условиях представляет значительный интерес. Это связано с тем, что физика процессов протекания тока через сложную многофазную систему вода—пар—жидкость еще плохо изучена. Кроме того, низкотемпературная

плазма, созданная разрядом в газовых полостях в воде, может рассматриваться как один из наиболее перспективных по эффективности и экологически чистых источников УФ-излучения и химически активных частиц непосредственно в массе воды. В [7, 8, 13] рассмотрен протяженный импульсный поверхностный разряд на границе раздела вода — атмосфера, а в [9–12] — многоискровой разряд в воде. Многоискровой импульсный разряд при инжекции пузырьков воздуха распространяется в пузырьках и одновременно скользит по диэлектрической поверхности, т. е. является поверхностным по отношению к диэлектрику. Эти поверхностные разряды в отличие от обычных разрядов в газовой атмосфере [3] являются источником мощного УФ-излучения, содержащего жесткую компоненту и, как было обнаружено, эффективно генерируют озон.

Использование поверхностных разрядов — перспективное направление очистки воды от биологических объектов и органических загрязнителей, поскольку жесткое УФ-излучение обуславливает интенсивное протекание фотолитических реакций в жидкости и приводит к образованию активных частиц не только в жидкости, но и в газовой фазе с последующей их диффузией в жидкость. Суммарное действие непосредственно жесткого УФ-излучения и множества активных частиц вызывает деструкцию органических загрязнителей.

Цель данной работы — исследовать возможность организации поверхностного разряда, в замкнутом объеме — внутри воздушной каверны в объеме воды для обеспечения максимальной эффективности воздействия, а также проанали-

зировать электрические и оптические свойства такого разряда.

Экспериментальная установка

Установка включала в себя вертикальную кварцевую трубку диаметром 25 мм и длиной 90 мм, заглушенную с нижнего конца резиновой пробкой с вводом для воздуха, мини-компрессор, источник высокого напряжения и вращающийся разрядник. Вместимость трубы — 10–20 мл заполняемой воды. Воздух от компрессора под небольшим избыточным давлением подавался в воду через ввод — суживающуюся трубку из диэлектрика (кварц) диаметром 4 мм, внутри которой был установлен один из электродов разрядника (рис. 1). Диаметр сужения (сопла) равнялся 1 мм, расход воздуха ~1 л/мин. Другой электрод устанавливался в воде над соплом трубы на расстоянии 5–15 мм. Электроды изготовлены из медной проволоки диаметром 1 мм. В пространстве между ними образовывалась воздушная каверна (рис. 2, а) диаметром порядка 3–10 мм. Воздушная струя завихряла "объемчики" воды и приводила к интенсивному перемешиванию жидкости в трубке, сопровождавшемуся образованием пузырьков. Поверхность каверны была существенно неоднородной, верхняя часть ее периодически склонялась.

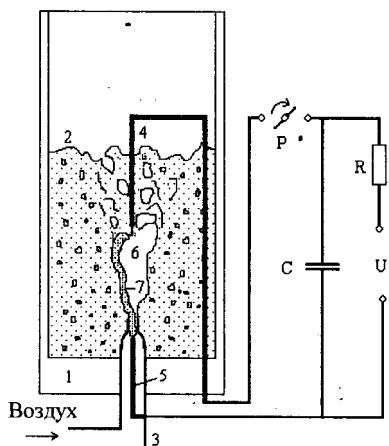


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
1 — корпус реактора; 2 — обрабатываемый водный раствор;
3 — подводящая диэлектрическая трубка с соплом; 4, 5 —
электроды; 6 — каверна; 7 — поверхностный разряд

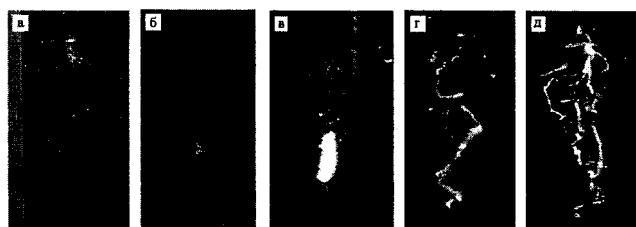


Рис. 2. Образование воздушной каверны:
а — в воде; б — поверхностный коронный разряд;
в — свечение поверхности искрового разряда в каверне;
г, д — структура разряда

К электродам через вращающийся разрядник P с частотой $f = 100$ Гц подводилось высокое напряжение от конденсатора $C = 1000$ пФ, заряжаемого через балластное сопротивление $R = 300$ кОм от высоковольтного источника питания напряжением $U = 20$ кВ.

Энергия, выделяющаяся непосредственно в поверхностном разряде, составляла до 80 % от энергии, накопленной в разрядном конденсаторе ($E = 0,1$ Дж). Остальная энергия терялась в воздушных зазорах вращающегося разрядника и нижнего электрода.

При проведении количественных измерений электрических и оптических параметров разряда использовалась другая схема формирования импульсов. Применялся генератор высоковольтных импульсов с тиатронной системой запуска. Накопительная емкость выбиралась равной $C = 10\,000$ пФ, при этом максимальная энергия в импульсе достигала ~2 Дж. Частота следования импульсов варьировалась в пределах $f \leq 20$ Гц. Для измерения напряжения на разряде использовался высоковольтный зонд Tektronix P6015A9 (делитель 1:1000), ток разряда измерялся с помощью пояса Роговского. Для снятия спектрограмм излучения разряда применялся спектрограф фирмы Avantes (Avaspec — 2048FT).

Электрические и оптические характеристики разряда

Исследовались закономерности образования поверхностного разряда внутри каверны при изменении напряжения на разрядном конденсаторе. Установлено, что разряд возникал при достижении на конденсаторе критического напряжения $U_1 \approx 6$ кВ, при котором происходили пробой воздушных промежутков разрядника и образование зазора между электродом внутри диэлектрической трубы и водой. На поверхности воды внутри воздушной каверны в области, примыкающей к соплу трубы, образовывался поверхностный коронный разряд в виде множественных слабосветящихся каналов (см. рис. 2, б). Разряд носил незавершенную форму, причем высота короны увеличивалась с ростом напряжения на конденсаторе. При достижении второго критического напряжения U_2 , зависящего от расстояния между электродами, коронный разряд скачкообразно переходил в поверхностный искровой разряд (см. рис. 2, в) с интенсивным свечением в УФ-области спектра [7, 9, 10]. С увеличением расстояния между электродами H напряжение U_2 перехода коронного разряда в искровой возрастало (рис. 3). Пунктирными линиями показаны траектории $H(U)$ незавершенного коронного поверхностного разряда и его переход в искровой разряд.

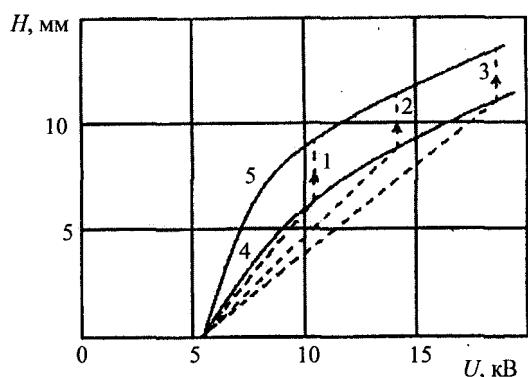


Рис. 3. Изменение высоты поверхности коронного разряда от напряжения конденсатора при расстоянии между электродом и соплом, мм:
1 — 8,5; 2 — 11,5; 3 — 13,5; 4 — напряжение U_2 перехода коронного разряда в поверхностный искровой; 5 — зависимость напряжения зажигания поверхности разряда от расстояния между электродом и соплом

Разряды, снятые с увеличением через синий фильтр, зафиксировали сложную структуру разряда. На рис. 2, г, д, выполненных с экспозицией, сопоставимой с периодичностью разрядных импульсов 10 м/с, зафиксированы два и более светящихся канала (параметры разряда: $H = 13$ мм, $U = 18$ кВ). Видно, что канал разряда мог иметь четко выраженную зигзагообразную форму, причем его эффективная длина примерно в 1,5—2 раза превышала расстояние между электродами. В других случаях, например см. рис. 2, д, наблюдался распад токового канала на множество светящихся отрезков. Такая сложная структура разряда связана, по-видимому, с сильной турбулизацией газового потока (число Рейнольдса $Re \sim 3000—5000$) и существенными пространственными возмущениями стенки каверны.

Акустические волны при развитии поверхности коронного разряда внутри каверны приводили к интенсификации перемещивания жидкости в дальней зоне с образованием многочисленных пузырьков в объеме жидкости. Увеличение вязкости воды путем добавления глицерина приводило к существенному увеличению количества пузырьков, но параметры разряда практически не изменялись. Поскольку разряд находился практически в замкнутой воздушной полости, все жесткое и биологически активное УФ-излучение поглощалось водой. Пузырьки воздуха вокруг разрядного промежутка в соответствии с данными работ [1, 2, 4] способствуют интенсификации рождения активных частиц в воде.

Таким образом, с точки зрения построения оптимальных электроразрядных систем химической и биологической очистки воды организация поверхности коронного разряда в замкнутой воздушной каверне в виде единичной ячейки и множества подобных ячеек может представлять большой интерес.

Были проведены электрические измерения динамики развития поверхности коронного разряда, ко-

торые показали, что разряд в области $U > U_2$ происходит в две стадии (рис. 4). В первой стадии в течение 3—4 мкс развивается слаботочный поверхностный коронный разряд. При этом приповерхностный слой воды каверны и область вблизи верхнего электрода играют роль балластного сопротивления. С изменением проводимости воды в интервале $3 \cdot 10^{-3}—1,5 \cdot 10^{-1}$ Си/м ток разряда изменяется примерно в обратной пропорции. Поскольку эта фаза разряда характеризуется высокой электронной неравновесностью, но слабым свечением, то можно ожидать рождения большого числа активных частиц в газовой среде в основном при электронных столкновениях с последующей диффузией их в жидкость. В воздушной среде основными активными частицами могут быть атомы O, N, метастабильные частицы, озон, молекулы NO, NO₂ и др.

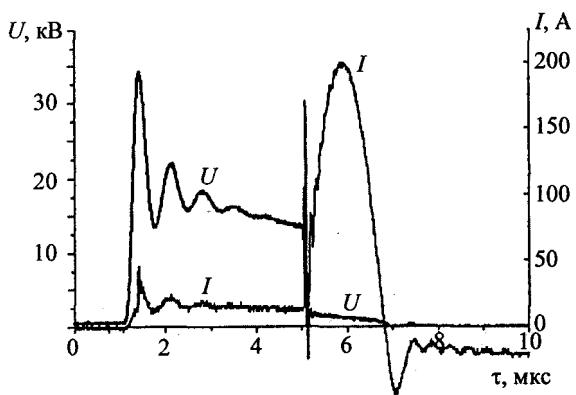
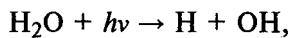
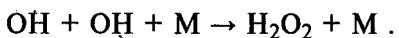


Рис. 4. Изменение напряжения и силы тока разряда при $U = 20$ кВ; $\sigma = 4 \cdot 10^{-2}$ Си/м; $H = 13$ мм

При замыкании короны на верхний электрод развивается вторая фаза (~2 мкс) поверхности разряда в виде сильноточной искры с испусканием мощного УФ-излучения. Плазма разряда термически равновесна и характеризуется высокой температурой [7, 9, 10]. УФ-излучение проникает в толщу воды и вызывает ее фотолиз с образованием высокоактивных гидроксильных радикалов



и далее при их рекомбинации образуется активный долгоживущий компонент — пероксид водорода [9]



Были сняты спектры излучения искрового поверхности коронного разряда в видимой области спектра. Измерения проводились без пространственного разрешения с экспозицией в 1 с в режиме генерирования высоковольтных импульсов с частотой 10 Гц. Задействованы два канала спектрометра 400—600 и 600—800 нм. На типичной спектрограмме разряда (рис. 5) виден ряд

интенсивных линий, две из которых H_{α} и H_{β} принадлежат излучению атома водорода. Другие мощные линии принадлежат излучению атомов кислорода и азота, а также иону N^+ .

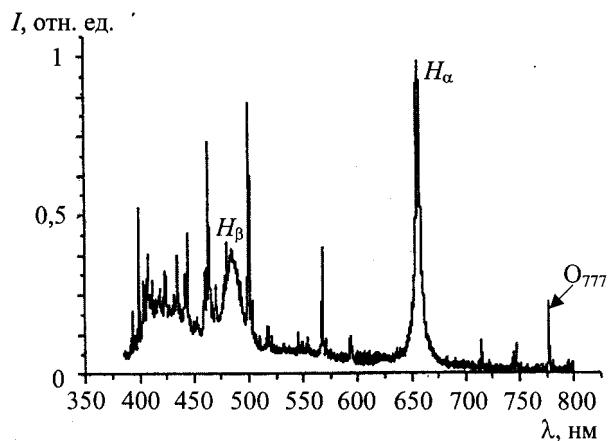


Рис. 5. Спектр излучения поверхности разряда в каверне.
Вода водопроводная с удельной проводимостью
 $\sigma = 4 \cdot 10^{-2}$ Си/м

Уширение линии водорода H_{α} и H_{β} связано с эффектом Штарка в плазменных электрических полях, о чем свидетельствуют хорошее совпадение контура линии H_{α} с лоренцевским и достаточно большая ширина линии. Пользуясь оценкой Грима [14], $W \approx 2,5 \cdot \alpha_{1/2} \cdot 10^{-9} N_e^{2/3}$, вычисляя ширину W контура линии H_{α} ($\lambda = 656,3$ нм) с использованием аппроксимации лоренцевской функцией, можно найти концентрацию электронов в разряде. Здесь известный параметр $\alpha_{1/2}$ слабо зависит от электронной температуры [14]. Вычисления дают высокую плотность электронов $N_e \approx 3 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ при $W = 4,2$ нм.

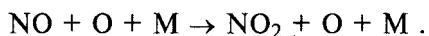
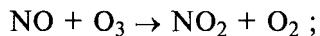
Окислительные свойства разряда

Термическое и фоторадиационное воздействие разряда на воздушную среду в каверне должно приводить к связыванию азота воздуха и образованию окислов азота. Такой окисел азота как NO_2 хорошо растворим в воде и образует при этом азотную кислоту. Для оценки степени проявления этого эффекта в каверне были проведены эксперименты по измерению водородного показателя воды. Объем воды в реакторе составлял 9 см 3 , расход воздуха — $Q = 1$ л/мин. Результаты измерений pH для различных моментов времени t следующие:

| | | | | | |
|-----------|----|------|------|------|------|
| t , мин | 0; | 1; | 2; | 4; | 6 |
| pH | 7; | 6,1; | 5,7; | 5,5; | 5,5. |

Оказалось, что при воздействии разряда на водопроводную воду ($pH = 7$) ее водородный показатель с течением времени уменьшался. Для

разряда при межэлектродном промежутке 10 мм, разрядной емкости 1000 пФ, напряжении питания 15 кВ и частоте следования импульсов $f = 100$ Гц показатель pH уменьшился до 5,5 через время воздействия 4 мин. При дальнейшем воздействии разряда показатель pH практически не изменился. Результаты экспериментов подтверждают предположение о генерации в воздушной среде разряда окислов азота. Наиболее вероятный механизм образования растворимых в воде окислов азота и в первую очередь двуокиси азота связан с окислением NO озоном и атомами кислорода, т. е.:



Окись азота и атомы кислорода могут образовываться как в первой фазе разряда в неравновесных реакциях, так и в следующей фазе — в искровом поверхностном разряде в термически равновесных реакциях связывания азота кислородом воздуха. Озон также эффективно образуется в коронном разряде, но может образовываться и в атмосфере каверны через реакцию раз渲ла молекулы кислорода при поглощении кванта жесткого УФ-излучения во второй фазе разряда. Роль УФ-излучения в эффекте изменения кислотности водной среды можно оценить из сравнения экспериментов при различных энерговкладах в разряд. С увеличением энергии разряда растет доля жесткого УФ-излучения [9]. В работе [7] показано, что при обработке воды поверхностным разрядом в реакторе с "запертым" излучением изменение показателя pH с 7,8 до 6,4 происходило за 12 с при удельной мощности разряда 6,8 Вт/см 3 . Это соответствует удельному энерговкладу примерно 80 Дж/см 3 . В экспериментах данной работы аналогичное изменение показателя pH достигалось в течение 1 мин при существенно меньшей удельной мощности разряда ~1,1 Вт/см 3 , однако удельный энерговклад был примерно таким же 75 Дж/см 3 . Это свидетельствует о том, что, по-видимому, основное количество растворимых в воде окислов азота (NO_2) образуется в первой стримерной фазе разряда.

Выводы

Исследованы закономерности образования поверхности разряда внутри воздушной каверны в объеме воды. Показано, что в интервале напряжений $U_1 < U < U_2$ развивается незавершенный слаботочный поверхностный коронный разряд, а при $U > U_2$ возникает сильноточный поверхностный искровой разряд. Обнаружено, что формирование этого разряда происходит через стадию развития поверхности разряда коронного

