

УДК 537.52

**Некоторые результаты исследования СВЧ-разряда
в жидких тяжелых углеводородах***К. А. Аверин, Ю. А. Лебедев, В. А. Шахатов*

*Приведены некоторые результаты исследования СВЧ-разряда в тяжелых углеводородах. СВЧ-энергия вводилась в жидкий углеводород с помощью коаксиальной линии. Давление над поверхностью жидкости равно атмосферному давлению. Разряд зажегся в среде аргона и паров углеводорода (аргон подавался через канал в центральном проводнике коаксиальной линии). Исследованы спектры излучения разряда в разных жидких углеводородах и показано, что в спектре излучения наблюдаются разные секвенции полос Свана, а возможное излучение других компонентов плазмы находится на уровне шумов. Приведены спектры излучения плазмы в жидком *n*-гептане, нефрасе, и масле С-9, используемом для получения химических волокон. Приведены вращательные (газовая) и колебательные температуры, полученные при обработке спектров.*

PACS: 51.50.+v, 52.25.-b, 52.40.Fd, 52.50.Dg, 52.50.Sw, 52.70.Ds

Ключевые слова: микроволновая плазма, микроволновый разряд, неравновесная плазма, СВЧ-разряд в жидкостях, эмиссионная спектроскопия, разряд в углеводородах.

Введение

Плазма в жидкостях в последнее время привлекает внимание исследователей. Это объясняется как возможными перспективными применениями ее в решении экологических задач, так получению различных газофазных и твердых продуктов [1—5]. Поскольку плазма создается в газовом пузыре внутри жидкости, эффективность физико-химических процессов под действием ее активных частиц и излучения оказывается большой. Соответственно, велики и скорости образования продуктов.

Микроволновые разряды в воде и водных растворах описаны в [5—12], в *n*-додекане [13—16], в бензоле, коммерческих пищевых маслах, машинном масле, отходах пищевых и машинных

масел [14], кремнийорганическом масле [15], спирте [17], *n*-гептане [18, 19]. Совместное воздействие микроволн и ультразвуковых волн описано в [13, 14].

Ранее нами были проведены эксперименты с жидкими алканами C_nH_{2n+2} в установке, подробно описанной в [18, 19, 23]. Она представляла собой металлическую кубическую камеру, в которую с помощью прямоугольных волноводов подводилась СВЧ-энергия от трех магнетронов (2,45 ГГц, 500 Вт). В камеру помещался стакан из жаропрочного стекла, в котором располагалась четверть-волновая резонансная СВЧ-антенна (длина антенны была порядка 2 см, что соответствует четверти длины волны в среде углеводорода) на металлическом основании. Углеводород (объем ~50 мл) заливался в стакан и полностью закрывал антенну. Пространство над поверхностью жидкости постоянно промывалось потоком газообразного аргона. Разряд инициировался в газовом пузыре на конце антенны. Газовый пузырь мог создаваться искусственно при подаче аргона через канал в антенне. В [19, 23] были исследованы спектры излучения разряда в алканах в установке, описанной выше. Показано, что излучение плазмы содержит только полосы излучения Свана $C_2(d^3\Pi_g - a^3\Pi_u)$. Обработка этих полос показала, что газовая темпера-

Аверин Константин Андреевич, аспирант.
Лебедев Юрий Анатольевич, зав. лабораторией.
Шахатов Вячеслав Анатольевич, ведущий научный сотрудник.
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Российской Академии наук (ИНХС РАН).
Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 29.
E-mail: averin@ips.ac.ru; lebedev@ips.ac.ru;
shakhatov@ips.ac.ru

Статья поступила в редакцию 14 марта 2016 г.

© Аверин К. А., Лебедев Ю. А., Шахатов В. А., 2016

тура в разряде порядка 1700 К, а колебательная температура молекул C_2 в состоянии $d^3\Pi_g$ около 8000 К. При добавлении аргона газовая температура уменьшается до 700 К, но колебательная температура молекул C_2 не изменяется. Двумерное моделирование разряда в жидком *n*-гептане [24, 25] в коаксиальной системе, сходной с описанной ниже, позволило оценить концентрацию электронов в разряде, и показать, что она порядка 10^{14} см^{-3} . Роль электронного удара в разложении углеводорода может быть важной на начальном этапе развития разряда. По мере увеличения температуры газа растет роль термической диссоциации, и именно она определяет разложение углеводорода.

В настоящей работе приведены первые результаты, полученные в установке, обеспечивающей коаксиальный ввод СВЧ-энергии в область жидкого углеводорода. Такие устройства удобны для создания плазмы в жидкостях [5]. В экспериментах использовались углеводороды, значительно различающиеся по вязкости.

Экспериментальная установка и методика измерений

Эксперименты проводились на установке, блок-схема которой приведена на рис. 1. Она состоит из СВЧ-тракта, состоящего из СВЧ-генератора, циркулятора, водяного аттенюатора, направленного ответвителя, анализатора спектра и осциллографа. Аттенюатор позволяет плавно менять подводимую мощность в пределах до 3 кВт. Разрядная секция представляет собой волноводно-коаксиальный переход, центральный проводник которой служит антенной для ввода СВЧ-энергии в разрядную секцию. Для согласования использовался перемещаемый короткозамыкающий поршень. Для подачи газов

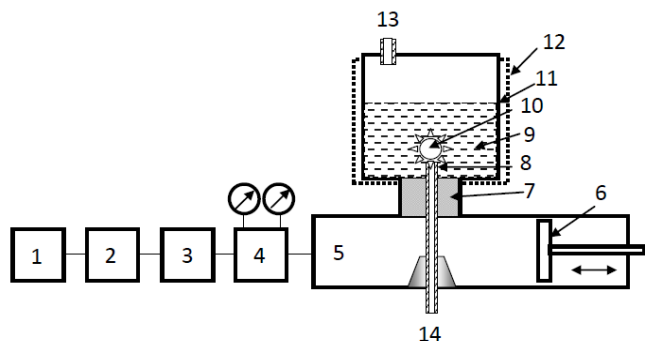


Рис. 1. Схема установки: 1 — СВЧ-генератор, 2 — циркулятор, 3 — аттенюатор, 4 — направленный ответвитель, 5 — коаксиально-волноводный переход, 6 — короткозамыкающий поршень, 7 — диэлектрик, 8 — антенна, 9 — жидкость, 10 — область разряда, 11 — кварцевый реактор, 12 — экран из металлической сетки, 13 — выход газов, 14 — подача газов.

Разряд создавался в кварцевой кювете (диаметр 55 мм), помещенной в защитный экран. Центральный электрод коаксиальной линии изготовлен из медной трубки с внешним диаметром 6 мм. Через внутренний канал в электроде в камеру могли подаваться дополнительные газы. В настоящей работе использовался аргон с расходом $20 \text{ см}^3/\text{мин}$. Эксперименты проводились при СВЧ-мощности менее 1 кВт.

Свечение разряда с помощью оптики фокусировалось на входную апертуру оптоволоконна, направляющего излучение на входную щель спектрографа AvaSpec 2048. Регистрировались спектры излучения в диапазоне длин волн 200—700 нм. Относительная калибровка спектра проводилась с помощью вольфрамовой лампы СИ-8-200. Методика обработка спектра подробно описана в [23]. Визуализация разряда осуществлялась цифровой камерой с частотой кадров до 240 кадров в секунду.

Разряд инициировался в различных жидкостях в алканах C_nH_{2n+2} , различных технических маслах (И-20, С-9, МС-20, И-50, М-9С, ВМ-4, диапазон кинематических вязкостей 6—11 $\text{мм}^2/\text{с}$), органических растворителях (нефрас С2 80/120), продукте гидроконверсии нефтей (углеводородный продукт с содержанием порядка 90 % углерода и 10 % водорода) при незначительном разбавлении нефрасом. Объем жидкостей был порядка 40 мл, что обеспечивало нахождение конца внутреннего электрода коаксиальной линии под поверхностью жидкости. Давление над поверхностью жидкости равнялось атмосферному давлению.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны фотографии СВЧ-разряда в жидком *n*-гептане и продукте гидроконверсии. На рис. 2, а видно, что разряд горит на конце внутреннего проводника коаксиала. Видна также поверхность жидкости.

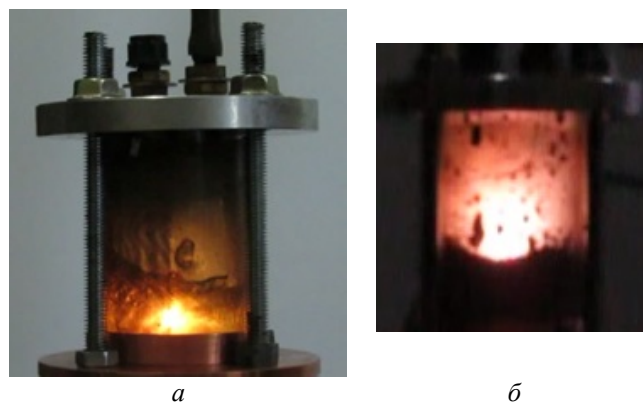


Рис. 2. Фотографии СВЧ-разряда в жидком *n*-гептане (а) и продукте гидроконверсии (б).

Продукт гидроконверсии (рис. 2, б) непрозрачен и излучения плазмы не видно. Виден только отблеск разряда над поверхностью жидкости. Темные пятна на фотографии объясняются появлением твердого черного углеродсодержащего продукта на поверхности кварцевого контейнера.

На рис. 3 показана объемная углеродсодержащая структура, образовавшаяся на конце центрального проводника коаксиальной линии, обнаруженная после проведения опыта с продуктом гидроконверсии. Черная блестящая поверхность у основания коаксиала — остаток продукта гидроконверсии после удаления его основной массы из разрядной кюветы. Нужно отметить, что подобные структуры образуются, правда, с меньшей интенсивностью, и в разряде в маслах.



Рис. 3. Древоподобная структура на конце электрода после разряда в продукте гидроконверсии.

Исследование спектров излучения СВЧ-разряда в тяжелых жидких углеводородах при подаче аргона через центральный проводник коаксиальной линии в диапазоне длин волн 200—700 нм показало, что они обладают общими чертами. Как и было показано ранее для других углеводородов [23], в спектрах присутствует практически только излучение разных секвенций полос Свана. На рис. 4 показаны примеры спектров в произвольном масштабе (масштаб интенсивностей изменен для наглядности рисунка). Причиной того, что в спектрах не видны линии атомарного водорода, может быть малая роль электронного удара в образовании и возбуждении излучающих состояний [25]. Отметим, что плазма является нестационарной, в ней происходит образование твердой фазы и нагрев жидкости. Все это ведет к пространственной неоднородности среды, через которую регистрируется излучение. Кроме того, и сам разряд не стационарен. Показанные на рис. 4 спектры усреднены по времени наблюдения. Все это, естественно, затрудняет их расшифровку.

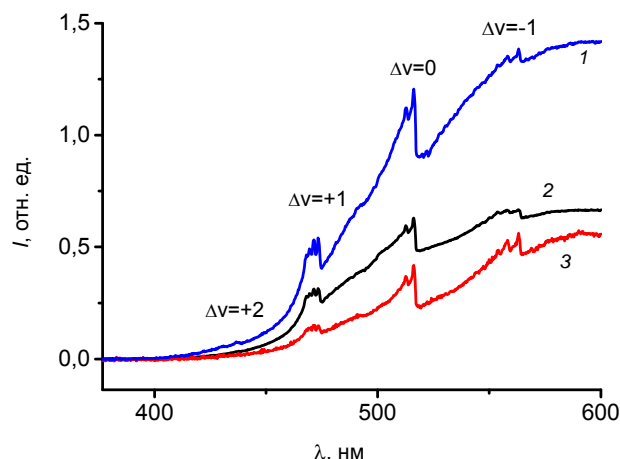


Рис. 4. Примеры интенсивности I (в относительных единицах) эмиссионных спектров СВЧ-разряда в жидких углеводородах в зависимости от длины волны λ . Кривая 1 — масло С-9, 2 — *n*-гептан; 3 — нефрас С2 80/120.

Эмиссионные спектры дают возможность оценить газовую и колебательную температуры в разряде в тяжелых углеводородах по методике, описанной в [23]. В случае всех углеводородов газовая температура находилась в области 1000—1500 К, а колебательная температура молекулы C_2 в состоянии $d^3\Pi_g$ 6000—8500 К. Эти величины согласуются с данными, полученными для других углеводородов в установке с резонансной антенной [23].

Заключение

Приведены первые результаты по изучению СВЧ-разряда в тяжелых углеводородах с разной вязкостью, включая продукт гидроконверсии. СВЧ-энергия вводилась в жидкость с помощью коаксиальной линии. Давление над поверхностью жидкости равнялось атмосферному давлению, через канал в центральном электроде в систему подавался аргон. Показано, что в случае вязких углеводородов в процессе обработки плазмой на центральном электроде коаксиальной линии образуются древоподобные структуры. Приведены спектры излучения плазмы в жидком *n*-гептане, нефрасе С2 80/120, и масле С-9, используемом для получения химических волокон. Показано, что качественно спектры излучения совпадают и содержат полосы излучения Свана. В случае всех углеводородов газовая температура, оценивая по полосам Свана, находилась в области 1000—1500 К, а колебательная температура молекулы C_2 в состоянии $d^3\Pi_g$ 6000—8500 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G., Whitehead J. C., Murphy A. B., Gutsol A. F., Starikovskaia S., Kortshagen U., Boeuf J. P., Sommerer T. J., Kushner M. J., Czarnetzki U. and Mason N. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. Vol. 45. P. 253001.
2. Bruggeman P., Leys C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 053001.
3. Yang Y, Cho YI, Fridman A. Plasma discharge in liquid: Water Treatment and Application. — CRC Press, Boca Raton, FL. 2012.
4. Graham W. G. and Stalder K. R. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. Vol. 44. P. 174037.
5. Hattori Y., Mukasa S., Nomura S. and Toyota H. // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 063305.
6. Ishijima T., Sugiura H., Saito R., Toyoda H. and Sugai H. // Plasma Sources Sci. Technol. 2010. Vol. 19. P. 015010.
7. Wang B., Sun B., Zhu X., Yan Z., Liu Y. and Liu H. // J. Phys.: Conf. Ser. 2013. Vol. 418. P. 012099.
8. Wang B., Sun B., Zhu X., Yan Z., Liu Y. and Liu H. // Contrib. Plasma Phys. 2013. Vol. 53. P. 697.
9. Nomura S., Toyota H., Mukasa S., Takahashi Y., Maehara T., Kawashima A. and Yamashita H. // Appl. Phys. Express. 2008. Vol. 1. P. 046002.
10. Ishijima T., Hotta H., Sugai H. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 121501.
11. Ishijima T., Sugiura H., Satio R., Toyada H., Sugai H. // Plasma Sources Sci. & Technol. 2010. Vol. 19. P. 015010.
12. Ishijima T., Nosaka K., Tanaka Y., Uesugi Y., Goto Y. and Horibe H. // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103. P. 142101.
13. Nomura S., Toyota H. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. P. 4503.
14. Nomura S., Toyota H., Tawara M., Yamashita H. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 231502.
15. Nomura S., Toyota H., Mukasa S., Yamashita H., Maehara T. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 211503.
16. Nomura S., Toyota H., Mukasa S., Yamashita H., Maehara T., Kawashima A. // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 106. P. 073306.
17. Toyota H., Nomura S., Takahashi Y., Mukasa S. // Diamond & Related Materials. 2008. Vol. 17. P. 1902.
18. Lebedev Yu. A., Konstantinov V. S., Yablokov M. Yu., Shchegolikhin A. N. and Surin N. M. // High Energy Chem. 2014. Vol. 48. P. 385.
19. Buravtsev N. N., Konstantinov V. S., Lebedev Yu. A., Mavlyudov T. B. / Proc. VII Int. Workshop: Microwave Discharges: Fundamentals and Applications. September 10–14, 2012, Zvenigorod, Russia. (Ed. by Lebedev Yu. A.) P. 167.
20. Toyota H., Nomura S., Mukasa S. // Int. J. Materials Sci. and Appl. 2013. Vol. 2. No. 3. P. 83.
21. Hattori Y., Mukasa S., Toyota H., Yamashita H., Nomura S. // Surface & Coatings Technology. 2012. Vol. 206. P. 2140.
22. Camerotto E., De Schepper R., Nikiforov A. Y. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2012. Vol. 45. P. 435201.
23. Lebedev Yu. A., Epstein I. L., Shakhmatov V. A., Yusu-pova E. V., Konstantinov V. S. // High Temp. 2014. Vol. 52. P. 319.
24. Татаринов А. В., Лебедев Ю. А., Эштетейн И. Л. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 2. С. 149.
25. Lebedev Yu. A., Tatarinov A. V., Epstein I. L., Averin K. A. // Plasma Chem. Plasma Process. 2016. Vol. 36. P. 535.

Some results of study of a microwave discharge in liquid heavy hydrocarbons

K. A. Averin, Yu. A. Lebedev, and V. A. Shakhmatov

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences (TIPS RAS)

29 Leninskii prospect, Moscow, 119991, Russia

E-mail: averin@ips.ac.ru; lebedev@ips.ac.ru; shakhmatov@ips.ac.ru

Received March 14, 2016

Some results of the study of a microwave discharge in heavy hydrocarbons are presented. Microwave energy is introduced into a liquid hydrocarbon by using a coaxial line. The pressure above the liquid surface is equal to the atmospheric pressure. The system is fed in argon through a channel in the center conductor of the coaxial line, so that the discharge is ignited in the atmosphere of argon and hydrocarbon vapors. Emission spectra of discharge were studied in different liquid hydrocarbons. It was shown that the emission spectra mainly contain different sequences of Swan bands, and possible radiation of other plasma components is on the noise level. Spectra of plasma emission are presented for plasma in liquid n-heptane, nefras C2 80/120, and oil C-9, used for the production of chemical fibers. The rotational (gas) and vibrational temperatures are determined by processing of observed spectra.

PACS: 51.50.+v, 52.25.-b, 52.40.Fd, 52.50.Dg, 52.50.Sw, 52.70.Ds

Keywords: microwave plasma, microwave discharge, non-equilibrium plasma, microwave discharge in liquids, optical emission spectroscopy, discharge in hydrocarbons.

REFERENCES

1. S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J. C. Whitehead, A. B. Murphy, A. F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J.P. Boeuf, T.J. Sommerer, M.J. Kushner, U. Czarnetzki and N. Mason, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 253001 (2012).
2. P. Bruggeman and C. Leys, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 053001 (2009).
3. Y. Yang, Y. I. Cho, and A. Fridman, *Plasma discharge in liquid: Water Treatment and Application* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2012).
4. W. G. Graham and K. R. Stalder, *J. Phys. D: Appl Phys.* **44**, 174037 (2011).
5. Y. Hattori, S. Mukasa, S. Nomura, and H. Toyota, *J. Appl. Phys.* **107**, 063305 (2010).
6. T. Ishijima, H. Sugiura, R. Saito, H. Toyoda, and H. Sugai, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 015010 (2010).
7. B. Wang, B. Sun, X. Zhu, Z. Yan, Y. Liu, and H. Liu, *J. Phys.: Conf. Ser.* **418**, 012099 (2013).
8. B. Wang, B. Sun, X. Zhu, Z. Yan, Y. Liu, and H. Liu, *Contrib. Plasma Phys.* **53**, 697 (2013).
9. S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa, Y. Takahashi, T. Maehara, A. Kawashima, and H. Yamashita, *Appl. Phys. Express.* **1**, 046002 (2008).
10. T. Ishijima, H. Hotta, and H. Sugai, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 121501 (2007).
11. T. Ishijima, H. Sugiura, R. Satio, H. Toyada, and H. Sugai, *Plasma Sources Sci. & Technol.* **19**, 015010 (2010).
12. T. Ishijima, K. Nosaka, Y. Tanaka, Y. Uesugi, Y. Goto, and H. Horibe, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 142101 (2013).
13. S. Nomura and H. Toyota, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4503 (2003).
14. S. Nomura, H. Toyota, M. Tawara, and H. Yamashita, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 231502 (2006).
15. S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa, H. Yamashita, and T. Maehara, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 211503 (2006).
16. S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa, H. Yamashita, T. Maehara, and A. Kawashima, *J. Appl. Phys.* **106**, 073306 (2009).
17. H. Toyota, S. Nomura, Y. Takahashi, and S. Mukasa, *Diamond & Related Materials* **17**, 1902 (2008).
18. Yu. A. Lebedev, V. S. Konstantinov, M. Yu. Yablokov, A. N. Shchegolikhin, and N. M. Surin, *High Energy Chem.* **48**, 385 (2014).
19. N. N. Buravtsev, V. S. Konstantinov, Yu. A. Lebedev, and T. B. Mavlyudov, in *Proc. VII Int. Workshop*. Ed. by Yu. A. Lebedev (September 10-14, 2012, Zvenigorod, Russia). P. 167.
20. H. Toyota, S. Nomura, and S. Mukasa, *Int. J. Materials Sci. and Appl.* **2** (3), 83 (2013).
21. Y. Hattori, S. Mukasa, H. Toyota, H. Yamashita, and S. Nomura, *Surface & Coatings Technology.* **206**, 2140 (2012).
22. E. Camerotto, R. De Schepper, and A.Y. Nikiforov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 435201 (2012).
23. Yu. A. Lebedev, I. L. Epstein, V. A. Shakhmatov, E. V. Yusupova, and V. S. Konstantinov, *High Temp.* **52**, 319 (2014).
24. A. V. Tatarinov, Yu. A. Lebedev, and I. L. Epstein, *High Energy Chem.* 2016. **50**, 144 (2016).
25. Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, I. L. Epstein, and K. A. Averin, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **36**, 535 (2016).