

УДК 533.9.07

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-4-55-60

EDN: ZJYSRW

PACS: 52.80.Wq



Экспериментальное исследование и моделирование физико-химических процессов в подводном разряде переменного тока

И. И. Оценко, С. А. Смирнов

Приводятся результаты экспериментальных исследований параметров подводного разряда переменного тока частотой 50 Гц, горящего между двумя проволочными электродами из меди, молибдена и стали (Ст3). В результате моделирования процессов, протекающих в газовом пузыре установлен предварительный состав газовой фазы и концентрации основных активных частиц плазмы.

Ключевые слова: неравновесный разряд, приведенная напряженность электрического поля, температура газа, активные частицы, функция распределения электронов по энергиям, концентрация электронов.

Введение

Изучение процессов взаимодействия неравновесной плазмы и жидкости на сегодняшний день значимо для многих областей науки и техники. Ранее фокус исследований был смещён в сторону изучения пробоя диэлектрических жидкостей и электролизу [1–3]. На данный момент внимание уделяется более широкому кругу тем и затрагивает аналитическую химию, очистку и дезинфекцию воды, обработку материалов, химический синтез и другие смежные области [4–6].

Для систем, использующих плазменный разряд в жидкости в качестве источника питания могут быть использованы импульсные источники, источники переменного и постоянного тока [7]. Для генерации разряда в нашей

работе применяли переменный ток частотой 50 Гц, так как плазморастворные системы с данным типом источников питания является наиболее легкорезализуемыми и доступным для промышленной реализации.

На сегодняшний день нет единой всеобъемлющей теории, описывающей электрический пробой жидкости [8]. Детали процесса пробоя зависят от напряжений и особенностей волны возбуждения, а также от свойств жидкости. Однако возбуждение постоянным или переменным током может привести к джоулевому нагреву и образованию паровой фазы, через которую может произойти пробой. Считается, что жидкостные разряды, генерируемые микросекундными импульсами, инициируются благодаря уже имеющимся в жидкости пузырькам газа или пузырькам образующимся при приложении напряжения. При этом образование разряда возможно и без пузырьков [9] так как наносекундные разряды слишком коротки, чтобы во время импульса высокого напряжения успели образоваться пузырьки.

Процессы, протекающие в плазме, являются многоканальными и многостадийными, а внутренние параметры плазмы сами зависят от скоростей протекающих физико-химических процессов. Поэтому анализ такой сложной системы требует кроме широкого набора экс-

Оценко Иван Иванович, аспирант.

E-mail: oshenko.ivan@yandex.ru

Смирнов Сергей Александрович, зав. кафедрой, доцент, к.х.н.

E-mail: sas@isuct.ru

Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ).

Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский просп., 7.

Статья поступила в редакцию 5.05.2023

После доработки 16.05.2023

Принята к публикации 29.05.2023

© Оценко И. И., Смирнов С. А., 2023

периментальных данных также данных, полученных численным моделированием.

Целью данной работы являлось исследование параметров подводного разряда переменного тока, горящего между металлическими электродами, и оценка состава газового пузырька.

Методика эксперимента и расчета

Изучаемый разряд возбуждался в кварцевой ячейке (объемом 50 мл) наполненной дистиллированной водой между двумя одинаковыми проволочными электродами из молибдена, меди и стали (СтЗсп) диаметром 1 мм [10]. Большая часть электродов закрывалась в керамических кожухах, а сами кожухи располагались под углом в 45° по отношению друг к другу с возможностью регулирования высоты. Переменный ток разряда (i) частотой 50 Гц составлял 50–450 мА, а межэлектродное расстояние (L) 0,1–5 мм.

Схема питания разряда включала в себя повышающий трансформатор (максимальное напряжение на выходе 10 кВ), регулируемый лабораторный автотрансформатор, балластное сопротивление 12 кОм. Для определения вольтамперных характеристик разряда использовался осциллограф GWinstek GDS-71022. Напряженность электрического поля в разряде (E) оценивалась по зависимости измеренного падения напряжения между электродами (U) от длины разрядного канала, который зависит от межэлектродного расстояния.

Спектры излучения плазмы регистрировали при помощи спектрофотометра AvaSpec-2048L-2-USB2 с двумя дифракционными решетками 600 штрихов/мм, рабочим диапазоном длин волн от 200 до 900 нм и входной щелью 25×100 мкм. Расстояние между местом горения разряда и принимающей линзой спектрофотометра составляло 3,5 мм.

Для определения вращательной и колебательной температуры $\text{OH}^-(A^2\Sigma)$ использовали программу Cyber Wit Diatomic или программу собственной разработки [11]. Молекулярные константы для OH^- были взяты из монографии [12]. Необходимо отметить, что в ряде случаев невозможно описать распределение молекул по вращательным уровням одной температурой. Причины этого подробно изложены в

книге В. Н. Очкина [12]. Значения колебательной и вращательной температуры молекул использовались как подгоночные параметры для достижения минимального отклонения расчетных интенсивностей от экспериментальных.

Для выделения основных элементарных процессов, и уточнения состава газовой фазы пузырька, выполнено кинетическое моделирование, которое основано на совместном численном решении уравнения Больцмана для электронов, уравнений колебательной кинетики для основных электронных состояний молекул кислорода, воды, водорода, а также уравнений химической кинетики для процессов с участием указанных молекулярных продуктов. Уравнение Больцмана решалось в двучленном приближении разложения по сферическим гармоникам функции распределения электронов по энергиям [13]. Был использован тот же набор сечений элементарных процессов, уравнений колебательной и химической кинетики и что и в работе [14]. Были добавлены уравнения колебательной кинетики с участием водорода из работы [15].

Результаты и обсуждение

В спектрах излучения разряда были зарегистрированы линии излучения атомарного водорода и кислорода, а также полосы гидроксил радикалов ($A_2\Sigma \rightarrow X_2\Pi$, $Dv = 0, -1$). В спектрах излучения газового разряда, горящего между медными электродами, фиксируются многочисленные линии излучения меди. Аналогично линии атомарного железа и молибдена присутствуют в спектрах излучения разряда, горящего между стальными и молибденовыми электродами соответственно. В спектрах излучения не обнаружены какие-либо полосы азот содержащих продуктов.

По интенсивностям полос OH^- с неразрешенной вращательной структурой, были определены колебательная температура (T_v) и вращательная температура (T_r) $\text{OH}^-(A^2\Sigma)$. Они слабо зависят от внешних условий, в среднем $T_r \approx 2800 \pm 200$ К, а $T_v \approx 7800 \pm 200$ К. В качестве температуры газа (T_g) нами принималась вращательная температура $\text{OH}^-(A^2\Sigma)$. Значения температур для различных комбинаций электродов приведены в таблице 1.

По цифровым фотографиям были определены геометрические параметры разрядного канала. Несмотря на то, что наблюдаемая плазма фактически является группой последовательных микроударов (рис. 1) в интервале нескольких секунд можно говорить о суще-

ствовании стабильного пути, по которому проходит основная масса ударов. Изначально образовавшаяся область горения разряда смещается к поверхности жидкой фазы, что ведёт к удлинению разрядного канала и впоследствии его разрыву.

Таблица 1

Физические параметры разряда

Электроды	D , см	t , мс	T_r , К	T_v , К
Fe – Fe	$0,052 \pm 0,007$	$0,79 \pm 0,3$	2800 ± 200	7700 ± 200
Cu – Fe	$0,053 \pm 0,006$	$0,87 \pm 0,3$	2900 ± 200	8100 ± 200
Cu – Cu	$0,052 \pm 0,004$	$0,96 \pm 0,2$	3000 ± 100	7600 ± 200
Mo – Mo	$0,054 \pm 0,003$	$1,34 \pm 0,2$	2500 ± 100	7500 ± 200

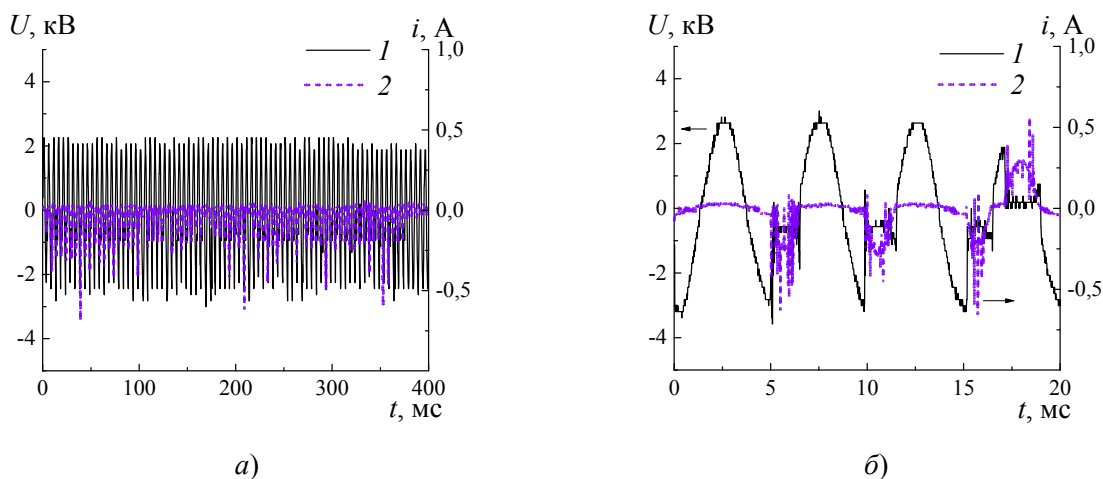


Рис. 1. Осциллограмма разряда, горящего между молибденовыми электродами в дистиллированной воде, при малом (а) и большом (б) масштабе времени, где 1 – напряжение разряда; 2 – ток разряда

Частота инициации единичных разрядов в подавляющем числе случаев совпадает с частотой тока. При одинаковых условиях отдельные микроудары практически полностью идентичны, но сопровождаются стохастическими колебаниями тока. Длительность единичного разряда (t), которая составила $1,0 \pm 0,3$ миллисекунды. Напряжение микроударов практически не зависит от времени и составляет $\sim 560 \pm 25$ В (линия 1 на графике б). Ток микроударов без учёта случайных колебаний достигает 266 ± 35 мА (линия 2 на графике б). Напряжение и ток микроударов определяется, главным образом, межэлектродным расстоянием. Основные электрофизические параметры разряда приведены в таблице 2. Оцененная приведенная напряженность поля в исследованном нами разряде в пределах погрешности определения не отлича-

ется от приведенной напряженности электрического поля положительного столба разряда атмосферного давления постоянного тока, горящего между металлическим электродом и водой [14].

Результаты моделирования показали, что при применении всех рассмотренных материалов электродов, за исключением молибдена состав газовой фазы в пузырьке идентичен, и составляет 30 % кислорода, 67 % водорода, 3 % паров воды. Для систем с молибденовыми электродами состав несколько отличается: 30 % кислорода, 63 % водорода и 7 % паров воды. При данном составе газовой фазы удастся добиться удовлетворительного согласия между расчетными и экспериментальными интенсивностями излучения основных компонентов разряда (рис. 2).

Таблица 2

Электрофизические параметры разряда

Электроды	i , А	U , В	J , А/см ²	E , В/см	E/N , В·см ²
Fe – Fe	0,321±0,1	750±28	0,15	570±28	2,2×10 ⁻¹⁶
Cu – Fe	0,382±0,06	860±23	0,17	480±23	1,9×10 ⁻¹⁶
Cu – Cu	0,323±0,05	880±20	0,10	450±20	1,8×10 ⁻¹⁶
Mo – Mo	0,266±0,03	560±25	0,12	510±25	2,5×10 ⁻¹⁶

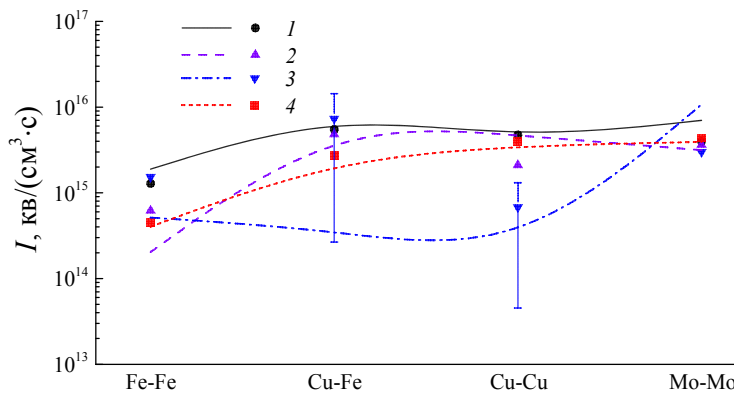


Рис. 2. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) интенсивности излучения линий атомарного кислорода (1 – 845 нм $3p^3P \rightarrow 3s^3S^0$; 2 – 777 нм $3p^5P \rightarrow 3s^5S^0$), атомарного водорода (3 – 656 нм $3d^2D \rightarrow 2p^2P^0$) и полос гидроксил радикала (4 – 306 нм $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi, Dv = 0$)

В разряде, горящем между молибденовыми электродами практически, не наблюдалось эрозии электродов и соответственно выпадения осадка в экспериментальной ячейке. Можно предположить влияние даже небольших количеств ионизованных атомов металлов на баланс зарядов в разряде [16]. Грубая оценка концентрации атомов материала электрода в растворе сделанная по содержанию продуктов эрозии материала электрода в жидкой фазе дает значения $5 \times 10^9 - 1 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Такие маленькие концентрации атомов материала электродов не могут сказаться на результате расчета функции распределения электронов по энергии через соответствующие сечения рассеяния энергии электронов. На рисунке 3 приведены рассчитанные скорости дрейфа и характеристические энергии электронов.

Благодаря особенностям среды генерации, основными компонентами плазмы будут являться пары воды, молекулы и атомы кис-

лорода, водорода и гидроксил радикалы. Математическое моделирование позволило рассчитать квазиравновесные стационарные концентрации большинства частиц, примеры представлены в таблице 3.

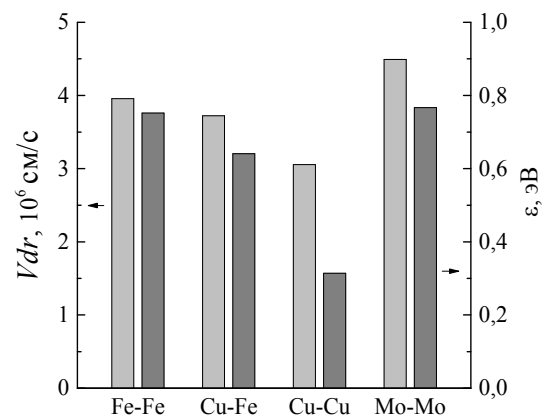


Рис. 3. Скорость дрейфа и характеристическая энергия электронов в разряде, горящем между различными металлическими электродами

Таблица 3

Концентрации основных частиц, в разряде ($L = 0,3 \text{ см}$)

Электроды	H_2O , см ⁻³	H_2 , см ⁻³	O_2 , см ⁻³	OH , см ⁻³	$\text{H}(^1S)$, см ⁻³	H_2O_2 , см ⁻³	O_3 , см ⁻³
Fe – Fe	$8,0 \times 10^{13}$	$2,9 \times 10^{16}$	$1,3 \times 10^{18}$	$1,5 \times 10^{16}$	$1,8 \times 10^{16}$	$4,9 \times 10^{15}$	$2,6 \times 10^{13}$
Cu – Fe	$9,3 \times 10^{15}$	$4,0 \times 10^{16}$	$7,0 \times 10^{17}$	$9,2 \times 10^{15}$	$2,5 \times 10^{16}$	$9,4 \times 10^{14}$	$2,0 \times 10^{13}$
Cu – Cu	$8,0 \times 10^{13}$	$6,4 \times 10^{16}$	$5,4 \times 10^{17}$	$1,4 \times 10^{15}$	$1,7 \times 10^{16}$	$5,8 \times 10^{12}$	$5,3 \times 10^{12}$
Mo – Mo	$1,7 \times 10^{17}$	$3,2 \times 10^{16}$	$1,2 \times 10^{18}$	$2,7 \times 10^{16}$	$1,0 \times 10^{16}$	$1,6 \times 10^{16}$	$1,2 \times 10^{14}$

В разрядном канале образование атомов кислорода $O(^3P)$, судя по всему, протекает через 2 основных канала. Диссоциация прямым электронным ударом молекулы кислорода и взаимодействие двух гидроксил радикалов. Гибель $O(^3P)$ происходит в результате столкновений с молекулами воды или гидроксил радикалами. Образование водорода и гидроксил радикала связано в основном с эффективной диссоциацией воды. Кроме того образования OH связано с взаимодействием молекул воды с атомарным кислородом. Гидроксил радикалы в реакциях с HO_2 , H_2O_2 или OH переходят в H_2O .

Заключение

Таким образом, в результате моделирования процессов, протекающих в газовом пузырьке подводного разряда переменного тока, установили примерный состав газовой фазы и концентрации основных активных частиц плазмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kogelschatz U. / Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. № 23. P. 1–46.
2. Qi F., Li Y., Zhou R. / Applied Physics Letters. 2019. № 115. P. 194101-1–194101-5.

3. Hickling A., Ingram M. D. / Faraday Society. 1964. № 60. P. 783–93.
4. Webb M. R., Hieftje G. M. / Analytical Chemistry. 2009. № 3. P. 862–867.
5. Khlyustova A., Sirotkin N., Kraev A. / Materialia. 2021. № 16. P. 1–9.
6. Khan I., Saeed K., Khan I. / Arabian Journal of Chemistry. 2019. № 12. P. 908–931.
7. Burakov V. S., Nevar A. A., Nedel'ko M. I., Tarasenko N. V. / Tech. Phys. Lett. 2008. Vol. 34. № 8. P. 679–681.
8. Афанасьев С. Б., Лавренюк Д. С., Петрушко И. Н., Ступиков Ю. К. / Журнал технической физики. 2008. Т. 78. № 7. С. 30–34.
9. Starikovskiy A., Yang Y., Cho Y. / Plasma Sources Science and Technology. 2011. № 2. P. 1–7.
10. Oshenko I. I., Smirnov S. A. / J. Phys.: Conf. Ser. 2022. Vol. 2270. P. 012027.
11. Смирнов С. А., Рыбкин В. В. Программа моделирования профиля полос излучения молекул в неравновесных условиях. Свидетельство о госрегистрации программы для ЭВМ № 2021612181 (РФ). 2021.
12. Ochkin V. N. Spectroscopy of Low Temperature Plasma. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
13. Смирнов С. А., Рыбкин В. В. Программа численного расчета функции распределения электронов по энергии в плазме. Свидетельство о госрегистрации программы для ЭВМ № 2021611991 (РФ). 2021.
14. Smirnov S. A., Shutov D. A., Bobkova E. S., Rybkin V. V. / Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2016. Vol. 36. № 2. P. 415–436.
15. Shakhmatov V. A., Lebedev Yu. A., Lacoste A., Bechu S. / Teplofizika Vysokikh Temperatur. 2015. Vol. 53. № 4. P. 601–622.
16. Sirotkin N. A., Titov V. A., Smirnov S. A. / J. Phys.: Conf. Ser. 2018. Vol. 1058. P. 012034.

PACS: 52.80.Wq

Simulation of physico-chemical processes in the underwater ac discharge

I. I. Oshenko and S. A. Smirnov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology
7 Sheremetevskii Ave., Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: oshenko.ivan@yandex.ru, sas@isuct.ru

Received 5.05.2023; revised 16.05.2023; accepted 29.05.2023

The paper presents the results of experimental studies of the parameters of an underwater discharge of alternating current with a frequency of 50 Hz, burning between two wire electrodes made of copper, molybdenum and steel. As a result of modeling the processes occurring in a gas bubble, the approximate composition of the gas phase and the concentration of the main active plasma particles were established.

Keywords: nonequilibrium discharge, reduced electric field strength, radiation intensity, active particles, electron energy distribution function, electron concentration.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-4-55-60

REFERENCES

1. Kogelschatz U., *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **23**, 1–46 (2003).
2. Qi F., Li Y. and Zhou R., *Applied Physics Letters* **115**, 194101-1–194101-5 (2019).
3. Hickling A. and Ingram M. D., *Faraday Society* **60**, 783–93 (1964).
4. Webb M. R. and Hieftje G. M., *Analytical Chemistry* **3**, 862–867 (2009).
5. Khlyustova A., Sirotkin N. and Kraev A., *Materialia* **16**, 1–9 (2021).
6. Khan I., Saeed K. and Khan I., *Arabian Journal of Chemistry* **12**, 908–931 (2019).
7. Burakov V. S., Nevar A. A., Nedel'ko M. I. and Tarasenko N. V., *Tech. Phys. Lett.* **34** (8), 679–681 (2008).
8. Afanasiev S. B., Lavrenyuk D. S., Petrushko I. I. and Stishkov Yu. K., *Journal of Technical Physics* **78** (7), 30–34 (2008).
9. Starikovskiy A., Yang Y. and Cho Y., *Plasma Sources Science and Technology* **2**, 1–7 (2011).
10. Oshenko I. I. and Smirnov S. A., *J. Phys.: Conf. Ser.* **2270**, 012027 (2022).
11. Smirnov S. A. and Rybkin V. V., Program for modeling the profile of emission bands of molecules under nonequilibrium conditions. Certificate of state registration of the computer program № 2021612181 (RF) 2021.
12. Ochkin V. N., *Spectroscopy of Low Temperature Plasma*, Weinheim, Wiley-VCH, 2009.
13. Smirnov S. A. and Rybkin V. V., Program for Numerical Calculation of the Electron Energy Distribution Function in Plasma. Certificate of state registration of the computer program № 2021611991 (RF) 2021.
14. Smirnov S. A., Shutov D. A., Bobkova E. S. and Rybkin V. V., *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **36** (2), 415–436 (2016).
15. Shakhmatov V. A., Lebedev Yu. A., Lacoste A. and Bechu S., *Teplofizika Vysokikh Temperatur* **53** (4), 601–622 (2015).
16. Sirotkin N. A., Titov V. A. and Smirnov S. A., *J. Phys.: Conf. Ser.* **1058**, 012034 (2018).