

УДК 537.525

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В ВОДО-ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

Я.И. Корнев*, Н.А. Яворовский*, Г.Ф. Иванов**, Г.Г. Савельев**, Т.В. Шаманская**

* НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете

E-mail: jahivolt@mail.tomsknet.ru

** Томский политехнический университет

Проведены исследования эмиссионных спектров импульсного барьерного разряда в водо-воздушной среде. Определены основные короткоживущие активные частицы, образующиеся в плазме разряда. Выполнены оценки основных характеристик разряда.

Введение

Электрический разряд широко используется для производства озона в технологиях очистки воды [1]. Повышение эффективности очистки воды по сравнению с традиционным озонированием возможно при совместном использовании озона и других активных частиц, а также ультрафиолетового излучения, образующихся в разряде. С этих позиций интерес представляет разряд во влажном воздухе и водо-воздушной среде. Продуктами электроразрядной обработки в этом случае являются озон, пероксид водорода и различного рода радикалы: OH , $\text{O}(^3\text{P})$, $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$, O_2^+ , O^- , а также, в ряде случаев, азотсодержащие и некоторые другие частицы [2–5]. Под влиянием активных частиц происходит окисление большинства содержащихся в воде примесей. Органические вещества окисляются вплоть до полной минерализации (CO_2 и H_2O), либо до образования менее токсичных продуктов.

Исследования ряда авторов [2–4] указывают на возможность повышения эффективности обработки при переходе к импульсным разрядам. Так, в работе [2] показано, что барьерный разряд с питанием наносекундными импульсами обладает преимуществами при очистке влажного воздуха от ряда органических примесей и аммиака, что связывается более высокой однородностью этого разряда. При этом отмечается, что активные радикалы, образующиеся в процессе обработки, обладают во много раз большей реакционной способностью, чем озон и ультрафиолетовое излучение.

В работе [3] рассмотрено воздействие импульсного коронного разряда на водные растворы фенола. Показано, что при коронном разряде над поверхностью воды эффективность электроразрядной обработки близка к эффективности озонирования воды. При этом нарабатываемое количество озона существенно меньше, чем в технологии озонирования. Авторы объясняют высокую эффективность очистки действием короткоживущих активных частиц, в частности, гидроксильных радикалов OH . При этом следует отметить сравнительно высокую сложность установок на основе импульсного коронного разряда и, соответственно, ограниченную практическую применимость.

Одним из наиболее перспективных и практических просто реализуемых электроразрядных методов

очистки воды является использование импульсного барьерного разряда в водо-воздушном потоке [4]. Установка, в которой реализован принцип барьерного разряда, имеет высокую эффективность при очистке воды от органических примесей (в частности, фенол и трихлорэтилен), а также соединений железа и марганца, которые часто встречаются в подземных водах. Вместе с тем, механизм протекания и основные действующие факторы разряда в водо-воздушной среде изучены не достаточно из-за высокой степени неравновесности плазмы разряда, а также большой скорости элементарных процессов в разряде.

Целью данной работы является идентификация основных короткоживущих частиц, образующихся при электроразрядной обработке воды, а также оценка параметров разряда методом эмиссионной спектроскопии. Полученные результаты могут быть непосредственно использованы для выяснения процессов, протекающих в электрическом разряде, а также в качестве исходных данных при математическом моделировании физической картины и химических превращений в барьерном разряде.

1. Методика эксперимента

Известно, что барьерный разряд представляет собой разряд в газе, происходящий под воздействием приложенного к электродам напряжения, если хотя бы один из электродов покрыт диэлектриком [5]. В таком разряде перенос заряда происходит в отдельных каналах, называемых микроразрядами, которые распределены по всему объему межэлектродного промежутка.

Дискретная структура барьерного разряда и малое время жизни продуктов разряда значительно затрудняют процесс изучения основных процессов в разрядной плазме.

Одним из основных методов исследований в этом случае является спектральный метод. Изучение спектров барьерного разряда осложняется низкой интенсивностью свечения, а также существенной нестационарностью разряда при введении в разрядный промежуток капель воды. Поэтому исследованию излучения в таком типе разряда посвящено значительно меньшее количество работ, чем, например, спектральным исследованиям тлеющего разряда или дуги.

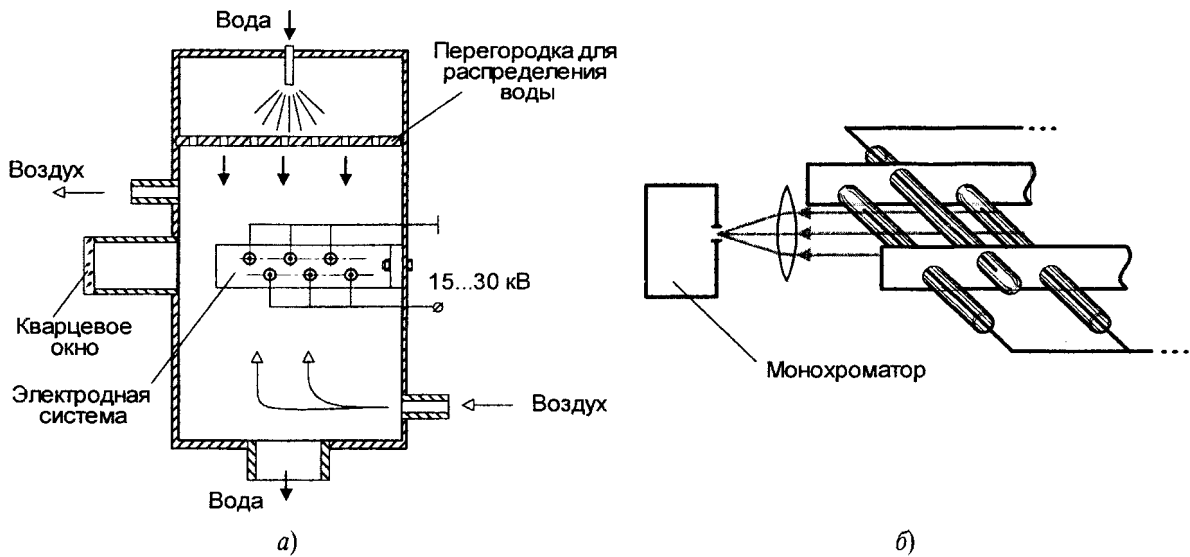


Рис. 1. Разрядная камера для наблюдения спектральных характеристик разряда (а), и конструкция системы электродов, использованной в экспериментах (б)

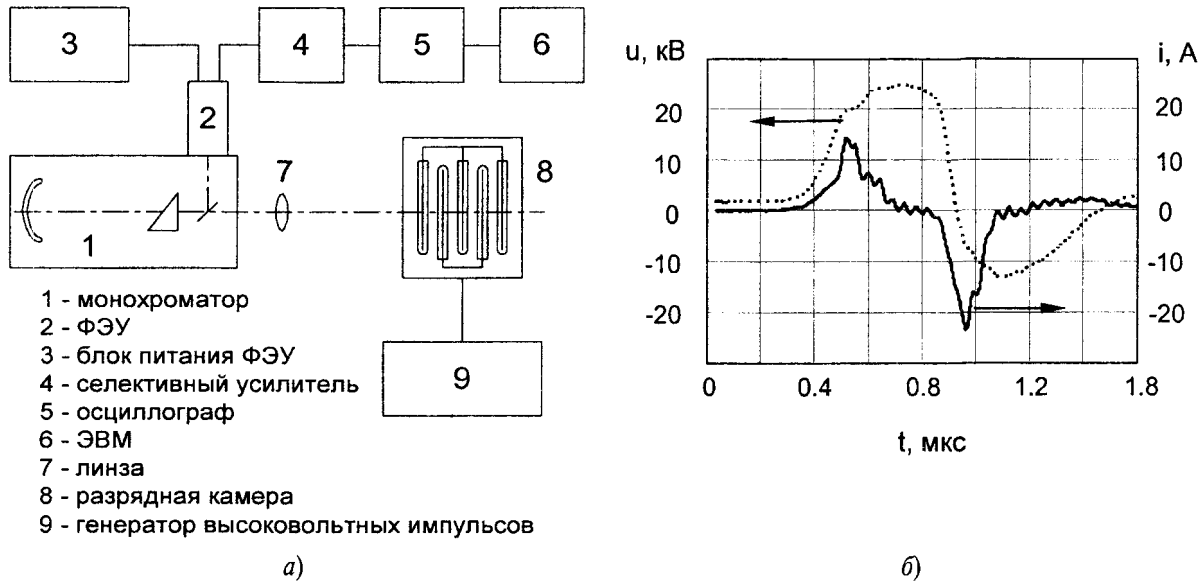


Рис. 2. Схема установки для наблюдения спектральных характеристик разряда (а) и осциллограммы тока и напряжения в разряде (б)

Измерения проводились методом эмиссионной спектроскопии. Метод эмиссионной спектроскопии может дать не только надежную информацию о наличии частиц, для возбуждения которых достаточно энергии разряда, но и позволяет оценить ряд важнейших параметров плазмы, таких как, средняя энергия электронов, температура плазмы и напряженность электрического поля.

Установка для изучения эмиссионных спектров. Схема разрядной камеры, использованной в экспериментах, показана на рис. 1, а. Вода распылялась на капли диаметром порядка 3 мм и подавалась на каплю электродов. Разряд создавался между проволочными электродами диаметром 2 мм, заключенными в трубки из кварцевого стекла с толщиной стенки 1,5 мм (рис. 1, б). Ширина воздушного промежутка между ними составляла 3 мм. Воздух про-

качивался через электродную систему в направлении, противоположном потоку воды со скоростью 5...10 л/мин. Для наблюдения излучения разряда использовалось кварцевое окно.

Регистрация спектров испускания проводилась при помощи монохроматора МДР-2 (рис. 2, а). Для записи спектров были использованы фотоэлектронные умножители (ФЭУ), область чувствительности которых лежит в полосе от 200 до 650 нм и от 400 до 800 нм. Перед проведением экспериментов проводилась калибровка ФЭУ при помощи эталонных источников излучения. Сигнал с ФЭУ усиливался селективным усилителем В6-9 и подавался на вход запоминающего осциллографа (С9-8, Tektronix TDS-220). Таким образом, установка позволяла исследовать эмиссионный спектр барьерного разряда в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм.

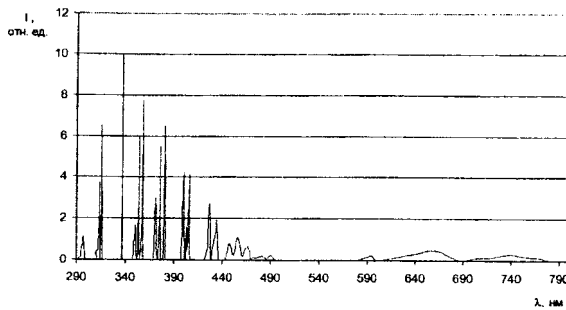


Рис. 3. Эмиссионный спектр системы воздух/вода в барьерном разряде

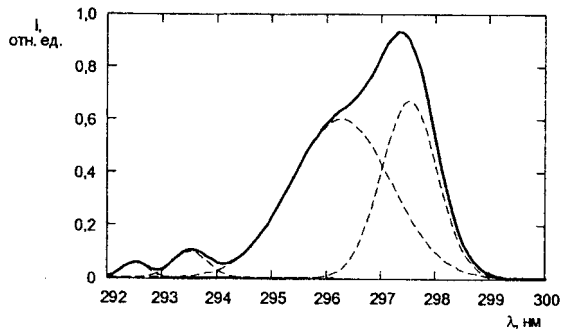


Рис. 4. Эмиссионный спектр ОН-радикалов. Экспериментальные наблюдения (—) и результаты математической обработки (---)

Для питания электродной системы использовался генератор наносекундных импульсов, состоящий из низковольтного тиристорного блока, и высоковольтных магнитных звеньев сжатия, формирующих выходной импульс [6]. Выходная емкость генератора составляла 150 пФ. К электродам прикладывалось импульсное напряжение амплитудой 15...30 кВ, длительностью импульса 500...600 нс и частотой следования 1 кГц.

В экспериментах контролировались электрические параметры установки — ток, напряжение и выходная мощность. Измерения проводились при помощи резистивного делителя, токового шунта с малой индуктивностью и осциллографа Tektronix TDS220 с полосой пропускания до 100 МГц. Осциллограммы тока и напряжения на электродной системе показаны на рис. 2, б.

По осциллограммам было определено напряжение зажигания барьерного разряда, которое составляло около 16,5 кВ для использованной в экспериментах электродной системы. При этом напряжении регистрировалось появление заметных концентраций озона на выходе установки, а также возникло свечение разрядного промежутка. При достижении напряжения зажигания разряда ток в цепи резко возрастал. Энерговклад в разрядный промежуток при напряжении $U = 25$ кВ, рассчитанный при помощи интегрирования осциллограмм тока и напряжения, составил 45 мДж/импульс.

2. Результаты

Барьерный разряд в сухом воздухе и в воздухе, насыщенном парами воды, состоял из множества

микроразрядов. Введение капель воды приводило к заметному изменению электрических характеристик системы: снижению напряжения зажигания разряда, а также повышению разрядного тока в пределах 20 %.

Эмиссионный спектр плазмы барьерного разряда исследовался в области длин волн 200...800 нм. На рис. 3 приведен спектр разряда в водо-воздушной среде при атмосферном давлении.

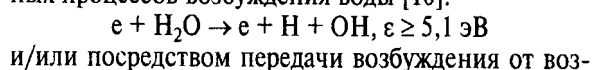
Из рисунка видно, что наибольшее число полос излучения различной интенсивности лежит в области длин волн от 290 до 460 нм. В длинноволновой области спектра 500...800 нм регистрируются широкие полосы испускания малой интенсивности.

Спектральная область 280...320 нм. В этой области спектра регистрируется три широкие полосы испускания с максимумами 297,5 нм, 313,75 нм, и 316,0 нм (рис. 3, 4). Математическая обработка спектров выявила наличие тонкой структуры полос испускания. Так, в области длин волн 292...299 нм просматриваются 4 полосы с максимумами 292,5, 293,5, 296,25 и 297,5 нм (рис. 4), а в области длин волн 310...316 нм наблюдается 5 полос испускания — 310,8, 312,3, 313,4, 315,5, 316 нм. Из указанных полос только линии 313,7 и 316,0 нм являются узкими.

Согласно литературным данным [7] в исследуемых областях находятся эмиссионные линии радикалов ОН, а также электронно-колебательных переходов молекулярного азота 2^+ -системы.

Широкие полосы излучения ответственны за электронно-колебательные переходы $OH(A-X; 0-0)$. 310,8 нм $OH(A-X; 0-0)$; 312,3 нм $OH(A-X; 0-0)$; 315,5 нм $OH(A-X; 1-1)$ и 296,25 нм $OH(A-X; 1-0)$, 294,00 нм $OH(A-X; 2-0)$, 292,5 нм $OH(A-X; 2-0)$. Изучаемые нами полосы ответственные за гидроксильный радикал (ОН), значительно смещены в длинноволновую область спектра. Авторы [8] при изучении плазмы тлеющего разряда в смеси He/H_2O обнаружили аналогичное смещение линий излучения ОН-радикалов в длинноволновую область и объяснили это наличием кластерных молекул $(OH)_n^*$, которые образуются при столкновении двух или нескольких ОН-радикалов, один из которых находится в возбужденном состоянии. Наличие гидроксильных радикалов в плазме барьерного разряда подтверждается и слабой полосой в области 660...670 нм.

Интенсивность этих полос испускания возрастает при увеличении концентрации паров воды в воздухе. При влажности 60 % наступает насыщение, что согласуется с результатами, полученными в работе [9]. В тоже время, интенсивность полосы прямо пропорционально зависит от плотности тока и увеличивается без насыщения. Такое поведение косвенно указывает на то, что образование ОН-радикалов может происходить за счет прямых электронных процессов возбуждения воды [10]:



бужденного атома кислорода $O(^1D)$ воде (2, 3) [10]:
 $O_2 + e \rightarrow O(^1D) + O(^3P), \epsilon \geq 6 \text{ эВ},$
 $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH.$

Область длин волн 320...600 нм. Как видно из рис. 3, в данной области спектра наблюдается ряд интенсивных линий испускания, которые относятся к электронно-колебательным переходам N_2 . В спектрах излучения разряда хорошо идентифицируются полосы молекулярного азота 337,1 нм 2^+ -системы азота: переход $N_2(C^3\Pi_u v') \rightarrow N_2(B^3\Pi_g, v'')$, а также полосы 2^+ - системы азота N_2 ($\lambda=380,75$ нм и 400,25 нм).

При увеличении напряжения на электродах до 23 кВ появляется слабая линия иона азота (1--системы азота: переход $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v') \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'')$ $\lambda=391,4$ нм), но ее интенсивность примерно в 100 раз меньше, чем интенсивность линии 337,1 нм.

При напряжениях на электродах свыше 26 кВ появляются слабые полосы испускания в области длин волн 236,3 и 237,0 нм, которые относятся к электронно-возбужденным молекулам NO (переход $0 \rightarrow 1 \gamma$ -системы оксида азота).

В области спектра 425...490 нм наблюдается несколько линий малой интенсивности. Идентифицировать все линии не представляется возможным, однако, мы считаем, что слабые полосы 434,0 нм и 486,1 нм ответственны за излучение атомов водорода серий H_γ и H_β , соответственно.

3. Обсуждение результатов

Возбуждение азота. Особый интерес представляют полосы излучения $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ и $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$. Из эмиссионного спектра барьерного разряда (рис. 3) видно, что указанные линии испускания не перекрываются с другими линиями, а энергии электронов, необходимые для генерации частиц $N_2(C^3\Pi_u)$ и $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ различны и составляют 11,0 и 18,7 эВ соответственно. Из-за большой разницы энергий электронов, необходимых для образования этих частиц, отношение интенсивностей $I(N_2^+)/I(N_2)$ существенно зависит от средней энергии электронов в разряде и напряженности электрического поля и может быть использовано для расчета этих параметров [11, 12]. В работе [11] получены зависимости параметров разряда от соотношения $I(N_2^+)/I(N_2)$ с использованием расчетной функции распределения электронов по энергиям. Используя предложенные авторами [11] зависимости, нами были проведены оценки напряженности электрического поля и средней энергии электронов, которые составили соответственно около, 100 кВ/см и 6 эВ, что на порядок превышает пробивные напряжения при разряде в воздухе атмосферного давления.

В нашем случае при приложении к электродам напряжения амплитудой 20 кВ и менее полоса излучения 391,4 нм не регистрировалась. Учитывая, что для возбуждения $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ требуется энергия 18,7 эВ, можно предположить, что электроны с та-

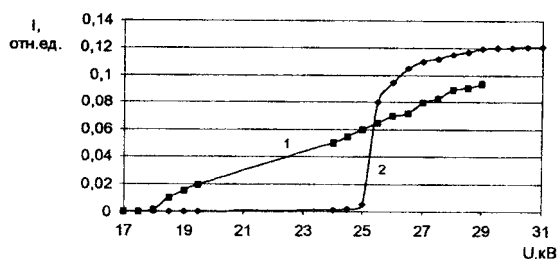
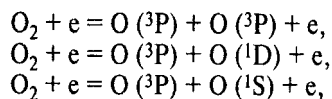


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности полос испускания азота N_2^+ $\lambda=391,4$ нм (кривая 1) и оксида азота NO $\lambda=236,3$ нм (кривая 2) от приложенного напряжения

кой энергией в плазме отсутствуют. Это позволяет определить требования к питающему напряжению для снижения производства оксидов азота в процессе очистки воды.

Оценка температуры молекул газа. Средняя температура газа в разрядной камере, измеренная термометром, составляла 300 ± 1 К, что на 2...3 градуса выше температуры воздуха на входе установки. Измерение локальной температуры газа в разрядном промежутке представляет собой более серьезную задачу. Точное значение температуры тяжелых частиц в разряде может быть определено по вращательной температуре состояния $N_2(C^3\Pi_u, v=0)$ с длиной волны $\lambda = 337,1$ нм [5]. Малая ширина этой линии косвенно указывает на низкую температуру плазмы, практически не сильно отличающуюся от 300 К. Проведенные оценки показали, что температура плазмы не более 350 К. Это значение, по видимому, соответствует температуре плазмы внутри микро-разряда.

Определение констант диссоциации возможных реакций разложения кислорода. Используя полученные значения максимальной напряженности поля в разрядном промежутке $E \approx 100$ кВ/см, были определены константы скоростей диссоциации молекулярного кислорода по выражениям [10]:



$$\lg k = -7,9 - 13,4/E,$$

$$\lg k = -8,0 - 16,9/E,$$

$$\lg k = -8,8 - 11,9/E,$$

$$k = 1,13 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1},$$

$$k = 8,78 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1},$$

$$k = 1,45 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}.$$

Полученные результаты хорошо согласуются с соответствующими константами реакций, приведенными в литературе [5].

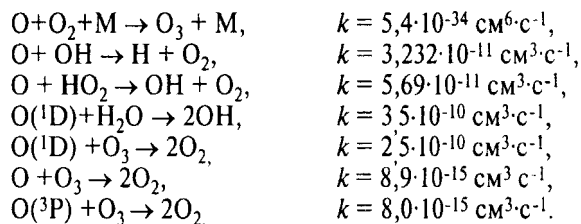
Используя k , можно определить скорость диссоциации кислорода [10]:

$$V_{\text{дис}} = [O_2] n_e k = 6 \cdot 10^{18} \cdot 2 \cdot 10^{17} \cdot 1,13 \cdot 10^{-8} = 1,32 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

При этом время жизни возбужденных атомов кислорода, лежит в пределах 10^{-4} с.

Образующийся атомарный кислород взаимодействует с частицами примесей и молекулами окру-

жающего газа. Согласно [1] основные пути расщепления атомарного кислорода в отсутствие примесей определяются следующими выражениями:



Результаты, полученные при рассмотрении механизма химических процессов с учетом приведенных реакций, в дальнейшем могут быть использованы при моделировании процессов очистки воды в плазме барьерного разряда. Адекватное описание механизма очистки воды требует знания основных характеристик разряда, а также учета всех основных реакций, протекающих в разрядном промежутке. Очевидно, что спектральные исследования и теоретическое моделирование должны быть подтверждены химическими исследованиями начальных и конечных продуктов электроразрядной обработки. Поэтому их следует рассматривать в комплексе с

другими методиками исследования процессов, протекающих при очистке воды в импульсном разряде.

Выводы

1. Изучены эмиссионные спектры импульсного барьерного разряда в водо-воздушной среде. Показано, что основными первичными продуктами действия наносекундного импульсного барьерного разряда на водо-воздушную смесь, по данным эмиссионной спектроскопии, являются ОН-радикалы и возбужденные атомы кислорода.

2. По эмиссионным спектрам барьерного разряда в водо-воздушной среде оценены напряженность электрического поля и средняя энергия ускоренных электронов, которые составляют 100 кВ/см и 6 эВ, а также температура молекул и ионов в разряде, которая оказалась близкой к 300 К.

3. Средняя энергия электронов в исследованном разряде ниже пороговой, необходимой для возбуждения элементарных реакций образования оксидов азота. Поэтому при обработке воды в импульсном барьерном разряде при напряжениях ниже 26 кВ азотосодержащие продукты отсутствуют.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 480 с.
2. Златопольский В.М., Смоленская Т.С. Превращение органических соединений в плазме барьерного разряда // Химия высоких энергий. – 1996. – Т. 30. – № 3. – С. 211–213.
3. Hoeben W. F. L. M. Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water: PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2000. – 164 p.
4. Патент 2136600 РФ. МКИ⁶ C02F 1/46, 7/00. Реактор и способ очистки воды / С.Г. Боев, В.М. Муратов, Н.П. Поляков, Н.А. Яворовский // Заяв. 16.12.97; Опубл. 10.09.99. Бюл. № 25. – 4 с.: ил.
5. Самойлович В.И., Гибалов К.В., Козлов В.К. Физическая химия барьерного разряда. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 176 с.
6. Yavorovsky N.A., Peltsman S.S., Khaskelberg M.B., Kornev J.I. Pulsed barrier discharge application for water treatment // Intern. Conf. on Pulsed Power Applications. Proc. – Gelsenkirchen, Germany, 2001. – P. 192–198.
7. Стриганов А.Р., Одинцова Г.А. Таблицы спектральных линий атомов и ионов. Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 280 с.
8. Шуаибов А.К., Дашенко Л.Л., Шевера И.В. Оптические характеристики плазмы тлеющего разряда в смеси He/H₂O // Физика плазмы. – 2001. – Т. 27. – № 10. – С. 951–954.
9. Dong Nam Shin, Chul Woung Park, and Jae Won Hahn Detection of OH(A²S⁺) and O(¹D) Emission Spectrum Generated in a Pulsed Corona Plasma // Bull. Korean Chem. Soc. – 2000. – Vol. 21. – №. 2. – P. 228–232.
10. Златопольский В.М. Механизмы трансформации вредных примесей в зоне барьерного разряда // Экологические системы и приборы. – 2000. – № 1. – С. 36–42.
11. Yong-Ho Kim, Pang Hee Hong, Min Suk Cha, Young-Yoon Song, and Seock Joon Kim. Measurements of Electron Energy by Emission Spectroscopy in Pulsed Corona and Dielectric Barrier Discharges // Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control (ISNPT-3). Proc. 3rd Intern. Symp. – Seogwipo, Korea, 2001. – P. 142–146.
12. Creighton Y.L. Pulsed positive corona discharges. Fundamental study and application to flue gas treatment: PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 1994. – 239 p.