

## ОБРАЗОВАНИЕ ОЗОНА И УФ-ИЗЛУЧЕНИЕ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

© 2008 г. И. М. Пискарев\*, В. А. Ушканов\*, В. Д. Селемир\*\*, Г. М. Спиров\*\*,  
И. А. Малеванная (Пикарь)\*\*, Е. А. Зуймач \*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына

\*\*Российский федеральный ядерный центр Всероссийский научно-исследовательский  
институт экспериментальной физики, Нижегородская обл., Саров

E-mail: piskarev@depni.sinp.msu.ru

Поступила в редакцию 30.11.2006 г.

Исследованы мощные электрические разряды с энергией в импульсе от 0.15 Дж до 4 кДж. Измерены выходы УФ-фотонов и озона. Так как эти выходы примерно равны, сделан вывод, что возможны режимы разряда, когда УФ-излучение и озон полностью разрушают друг друга. Установлено, что в случае подавления образования озона, которое может иметь место при создании в области искрового промежутка отрицательного объемного заряда, поток УФ-фотонов достигает  $3 \times 10^{23}$  фотонов/(см<sup>2</sup> с).

Очистка воды с помощью мощных импульсных электрических разрядов исследуется и используется давно. В ряде работ рассматривается разряд внутри жидкости [1, 2], над поверхностью жидкости [3] и в газовой фазе [4]. Активными факторами во всех случаях могут быть озон, радикалы различной природы (в частности, гидроксильные радикалы) и УФ-излучение. Озон способен образовываться как непосредственно в электрическом разряде, так и под действием УФ-излучения. Однако озон поглощает УФ-излучение, разрушаясь на молекулярный и атомарный кислород. Исследование выходов химически активных частиц в электрических разрядах с характеристиками, используемыми в настоящей работе, проводилось ранее [5]. Изучению некоторых эффектов, связанных с одновременным образованием озона и УФ-излучения в мощных электрических разрядах, посвящена настоящая работа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выполнен эксперимент по измерению выходов активных частиц (озона и УФ-излучения) под действием мощных импульсов электрических разрядов. Во всех случаях излучателем являлся разрядный промежуток длиной 2 мм. В момент разряда к промежутку прикладывалось напряжение конденсатора, и энергия, запасенная в этом конденсаторе, выделялась в плазменном шнуре. Напряжение, до которого заряжался конденсатор (амплитуда импульса напряжения) составляла в разных сериях экспериментов от 10 до 15 кВ, величина емкости от 3 нФ до 40 мкФ. Напряжение и

емкость для каждого эксперимента указаны в таблице. Полярность импульса, подаваемого на электрод, всегда была положительная, длительность импульса тока  $\sim 0.1$  мкс, длительность переднего фронта  $\sim 50$  нс, частота повторения в опытах 1–4 и 9–11 составляла  $\sim 1$  Гц.

При разряде больших емкостей (опыты 5–8) генерировались однократные импульсы. Использовались излучатели двух типов. В первом излучателе (рис. 1) разряд происходил на воздухе между двумя электродами. Излучатель располагался либо в закрытом сосуде, на дно которого наливали дозиметрическую жидкость (рис. 1а), либо на открытом воздухе над стаканом с дозиметрической жидкостью (рис. 1б).

В случае рис. 1а использовался стеклянный стакан высотой 90 мм, диаметром 45 мм. Фторопластовый изолятор 1 диаметром 50 мм имел закругленные края, так чтобы стакан плотно закрывался изолятором. В стакан наливали разный объем детектирующей жидкости, так регулировалось расстояние от разрядных электродов до поверхности жидкости. Минимальная толщина слоя жидкости составляла 20 мм. В случае рис. 1б использовался стакан того же диаметра, но высотой 40 мм. В стакан наливали слой детектирующей жидкости толщиной 20 мм.

Во втором излучателе (рис. 2) разряд происходил внутри жидкости в газовых пузырьках, появляющихся в разрядном промежутке при продуве газом. Длительность переднего фронта высоковольтного импульса была не более 50 нс. При таких длительностях электрическая прочность во-

Сравнение выхода активных частиц, регистрируемых детектирующей жидкостью, при разных условиях разряда ( $C, V, L$ )

Опыт	Схема реализации	$C$ , мкФ	$V$ , кВ	$E$ , Дж	$N_e \times 10^{-15}$	$Y$	$N_A$ , см <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>	$Y_e$	$L$ , мм	Газ
1	Рис. 1а	0.1	10	5	6.25	$4.1 \times 10^{16}$	$4.1 \times 10^{22}$	6.5	7	Воздух
2	Рис. 1а	0.1	10	5	6.25	$3.3 \times 10^{15}$	$3.3 \times 10^{21}$	0.52	15	Воздух
3	Рис. 1а	0.1	10	5	6.25	$2.9 \times 10^{16}$	$2.9 \times 10^{22}$	4.6	65	Воздух
4	Рис. 1б	0.1	10	5	6.25	$<3 \times 10^{14}$	$<3 \times 10^{20}$	$<0.05$	65	Воздух
5	Рис. 1б	40	14	$4 \times 10^3$	$3.5 \times 10^3$	$2.4 \times 10^{23}$	$2.4 \times 10^{23}$	$\sim 0.07$	70	Воздух
6	Рис. 1б	40	14	$4 \times 10^3$	$3.5 \times 10^3$	$3.2 \times 10^{23}$	$3.2 \times 10^{23}$	$\sim 0.09$	70	Азот
7	Рис. 1б	27	15	$3 \times 10^3$	$2.5 \times 10^3$	$1.2 \times 10^{23}$	$1.2 \times 10^{23}$	$\sim 0.05$	70	Воздух
8	Рис. 1б	27	15	$3 \times 10^3$	$2.5 \times 10^3$	$1.6 \times 10^{17}$	$1.6 \times 10^{23}$	$\sim 0.06$	70	Азот
9	Рис. 2	0.003	10	0.15	0.187	$4.5 \times 10^{15}$	–	$\sim 24$		Воздух
10	Рис. 2	0.003	10	0.15	0.187	$8.0 \times 10^{15}$	–	$\sim 42$		Азот
11	Рис. 2	0.003	10	0.15	0.187	$3.2 \times 10^{15}$	–	$\sim 16$		Озоново-воздушная смесь

Обозначения:  $E$  – энергия разряда в импульсе;  $N_e$  – число электронов на 1 импульс разряда,  $Y$  – выход активных частиц на 1 импульс,  $N_A$  – поток частиц,  $Y_e = Y/N_e$  – выход активных частиц на 1 прошедший в разрядной цепи электрон,  $L$  – расстояние излучатель–жидкость. В опытах 1, 3 и 5–8 отмечен выход УФ-фотонов, в 2 – УФ-фотонов и озона; в опытах 4, 9–11 вид активных частиц не идентифицирован. В случае опытов 9–11 наблюдается разряд внутри жидкости.

ды больше электрической прочности газового пузырька [6], поэтому разряд происходил только в газовых пузырьках, проходящих через промежуток. Разрядники представляли собой два цилиндра одинакового диаметра, закрепленные на опорном изоляторе (5). Цилиндры закреплялись соосно, зазор между краями цилиндров образовывал разрядный промежуток длиной 2 мм. К нижне-

му цилиндру (8) подводились импульсы высокого напряжения. Верхний цилиндр (6) был заземлен. Цилиндры помещались в сосуд (4), заполненный обрабатываемой жидкостью. Через отверстие в верхний цилиндр подавался поток газа, который в виде пузырьков проходил в атмосферу через края цилиндров (разрядный промежуток). В качестве рабочего газа использовались воздух и азот. Скорость продува газом составляла 10–20 л/мин. В дополнительном эксперименте разрядный промежуток продувался озоно-воздушной смесью, получаемой в озонаторе производительностью 2 г озона/ч.

В качестве детектирующей жидкости использовался 0.1 М раствор KI. Известно, что стехиометрия иодометрического метода определения концентрации озона и других окислителей неоднозначна [7]. В области ультрафиолета KI имеет полосы поглощения. При достаточно большой толщине слоя раствора (~10 см) в жидкости поглощается все излучение, что свидетельствует о возможности измерения абсолютной интенсивности УФ-излучения. При меньшей толщине можно определить количество фотонов, зарегистрированных раствором. Удобство этого раствора заключается в том, что по характеру его окраски можно судить о виде зарегистрированных активных частиц. Если жидкость равномерно окрашена по всей толщине (а толщина жидкости во всех экспериментах <10 см, т.е. меньше длины пробега фотонов), то поглощалось УФ-излучение. Если на поверхности жидкости виден густо окрашенный в коричневый цвет слой, а вся жидкость бесцветная и прозрачная, то поглощался озон. Если на поверх-

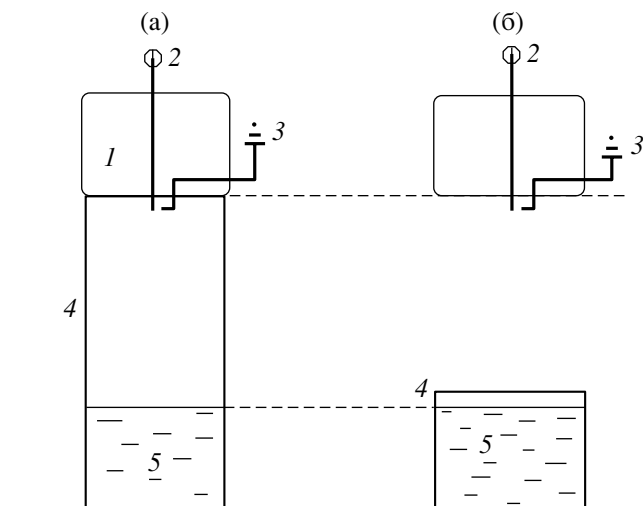


Рис. 1. Расположение УФ-излучателя и детектирующей жидкости при разряде на воздухе: а – излучатель в закрытом сосуде, б – излучатель закрытый; 1 – излучатель, 2 – высоковольтный электрод, 3 – земляной электрод, 4 – стеклянный стакан, 5 – детектирующая жидкость.

ности отчетливо виден густо окрашенный слой, а в толще жидкость тоже окрашена (приобрела желто-коричневый цвет), то поглощались озон и УФ-излучение.

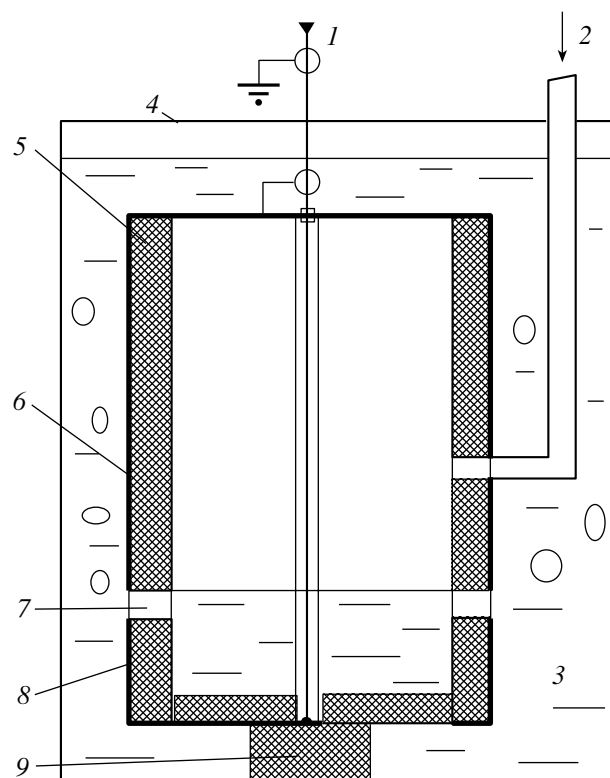
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментов суммированы в таблице, где приводятся параметры разряда, условия регистрации активных частиц, вид частиц, характеристики выхода и потока регистрируемых детектирующей жидкостью активных частиц. Вид частиц не был установлен в эксперименте 4 (см. таблицу), так как заметных изменений в жидкости не было, и в экспериментах 9–11, где осуществлялось перемешивание жидкости продуваемым газом, и поэтому вся жидкость была равномерно окрашена. При оценке потока регистрируемых активных частиц длительность импульса разряда принималась равной 0.1 мкс. Из таблицы видно, что в разрядах с энерговыкладом в импульс 3–4 кДж (эксперименты 5–8) при минимальном выходе активных частиц на 1 электрон поток частиц достигает наибольших значений и составляет  $(1.2\text{--}3.2) \times 10^{23} \text{ 1/(см}^2 \text{ с)}$ , что порядка плотности твердого тела.

В попарно одинаковых экспериментах 5–6, 7–8, 9–10 сравнивался выход зарегистрированных активных частиц при разряде в среде азота и воздуха. В экспериментах 5–6, 7–8 регистрируемые активные частицы идентифицированы как УФ-излучение. Выход УФ-излучения в обоих случаях больше при разряде в среде азота. В экспериментах 9–10 выход активных частиц также заметно больше в среде азота. Хотя вид частиц в экспериментах 9–10 не был установлен, можно предположить, что этими активными частицами является УФ-излучение, так как озон при разряде в среде азота не образуется. В дополнительном эксперименте 11 продув разрядников осуществлялся озono-воздушной смесью. При этом выход активных частиц уменьшился еще на 30% по сравнению с опытом 9, где в разрядник подавали воздух.

Рассмотрим некоторые особенности образования озона и УФ-излучения. В мощных импульсах электрических разрядах с энерговыкладом от единиц до тысяч Дж в момент разряда образуется плазменный шнур с высокой температурой. Оценим температуру шнура. Пусть  $\eta$  – КПД преобразования электрической энергии в нагрев плазмы,  $W_0 = CU^2/2$  – энергия, подводимая к разрядному промежутку. Тогда соотношение между энерговыкладом в плазменный шнур и температурой плазмы будет иметь вид:

$$\eta W_0 = mc_v \Delta T = \rho \pi r^2 l c_v \Delta T,$$



**Рис. 2.** Электрический разряд в жидкости: 1 – высоковольтный кабель, 2 – подача газа, 3 – обрабатываемая жидкость, 4 – корпус реактора, 5 – опорный изолятор, 6 – верхний цилиндрический электрод (заземленный), 7 – искровой промежуток, 8 – высоковольтный электрод, 9 – изолятор.

где  $\rho = 1.29 \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$  – плотность воздуха,  $r$  – радиус плазменного шнура,  $l$  – длина разрядного промежутка,  $c_v = 0.72 \text{ Дж/(г К)}$  (для воздуха).

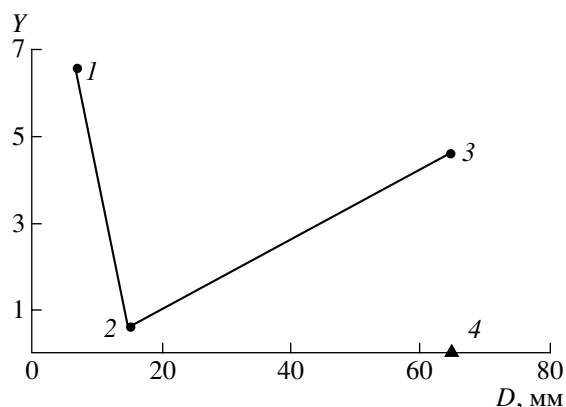
Оценим нагрев плазмы ( $K$ ) для случая: энергия, подводимая к разрядному промежутку  $W_0 = 5 \text{ Дж}$ ; радиус плазменного шнура  $r = 0.5 \text{ мм}$  (радиус оценивался на глаз); длина искрового промежутка  $l = 2 \text{ мм}$

$$\Delta T = \frac{\eta W_0}{\rho \pi r^2 l c_v} = \eta 3.4 \times 10^6.$$

Энергия, подводимая к разрядному промежутку, кроме нагрева газа расходуется на нагрев электродов, тормозное излучение электронов. Однако, даже если КПД составит  $\sim 50\%$ , температура плазмы будет  $\sim 1.7 \times 10^6 \text{ К}$ . Таким образом, температура плазменного шнура при энерговыкладе в импульс  $\sim 5 \text{ Дж}$  составит  $\sim 10^6 \text{ К}$ .

В случае излучения черного тела в соответствии с законом смещения Вина максимум спектра излучения ( $\lambda, \text{ м}$ ) связан с температурой тела ( $T, \text{ К}$ ):

$$\lambda_{\text{max}} = 2.9 \times 10^{-3} / T$$



**Рис. 3.** Зависимость выхода активных частиц на один прошедший в цепи электрон ( $Y$ ) от расстояния излучатель – поверхность детектирующей жидкости ( $D$ ); 1, 2, 3 – геометрия рис. 1а, точка 4 – геометрия рис. 1б.

при  $T \sim 10^6$  К величина  $\lambda_{\max} = 29$  нм, что соответствует вакуумному ультрафиолету. При повышении энерговыклада температура шнура повышается, и максимум спектра смещается в сторону еще более коротких волн. Необходимо отметить, что в периферийной зоне электрического разряда условия формирования плазмы могут быть иными, что повлияет на спектр излучения.

Тепловое излучение со столь короткой длиной волны полностью поглощается в слое газа, непосредственно прилегающем к области разряда. В зоне поглощения излучения мог бы образовываться озон, однако, он разлагается при температуре  $>400^\circ\text{C}$  [7]. Температура в районе разряда должна быть намного выше. Таким образом, в области вакуумного ультрафиолета, где сосредоточено практически все тепловое излучение плазмы, образование озона невозможно. Вакуумное УФ-излучение быстро поглощается в тонком слое жидкости, производя очень малый химический эффект. Практически все излучение с  $\lambda < 200$  нм пропадает, не производя химического эффекта.

Образование озона возможно в основном УФ-излучением с длиной волны, при которой оно может проходить в воздухе достаточно далеко от плазменного шнура до зоны, где температура в момент разряда повышается не более, чем до  $400^\circ\text{C}$ . Свободно через воздух проходит излучение с  $\lambda > 200$  нм. Для образования озона молекула кислорода должна диссоциировать на два атома. Максимальная длина волны, при которой этот процесс теоретически возможен, составляет 242.4 нм [7]. Таким образом, только на участке спектра 200–242.4 нм в принципе может генерироваться озон. Однако практически это маловероятно в силу двух обстоятельств. Во-первых, в области  $\lambda$  выше 200 нм коэффициент поглощения излучения кислородом очень мал. Однако это будет способствовать сохранению озона от теплового раз-

рушения, так как при малом коэффициенте поглощения излучения озон будет образовываться далеко от плазменного шнура, являющегося источником УФ-излучения. Во-вторых, в этом диапазоне располагается полоса поглощения озона (полоса Хартли 200–300 нм), из-за чего озон будет разрушаться УФ-излучением.

Квантовые эффективности образования и гибели озона одинаковы и равны 2. В силу изложенных выше обстоятельств при мощных импульсных электрических разрядах образование озона маловероятно. Без воздействия дополнительных внешних факторов образовавшийся озон может быть разрушен тем же УФ-излучением. Может случиться такая ситуация, что не будет ни озона, ни УФ-излучения.

Уменьшение выхода активных частиц при замене в разрядном промежутке азота воздухом (эксперименты 5–10) может быть обусловлено образованием озона в присутствии кислорода и его распад под действием УФ-излучения, из-за чего поток УФ-фотонов уменьшается. Это подтверждается дополнительным экспериментом 11, когда наблюдалось еще большее уменьшение выхода активных частиц при подаче в разрядник (рис. 2) вместо воздуха озono-воздушной смеси.

При изменении расстояния излучатель–жидкость выход зарегистрированных частиц меняется, меняется и состав этих частиц. Сравним выход активных частиц на один прошедший в цепи электрон для разных случаев (условий) разряда. Для мощных разрядов (опыты 5–8) с энергией в импульсе 3–4 кДж образуется только УФ-излучение, выход от 0.05 до 0.09. Для более слабых разрядов (5 Дж в импульсе, опыты 1–4) выход зарегистрированных частиц менялся в больших пределах, практически от предела чувствительности детектирующей жидкости (0.05) до 6.5 в зависимости от относительного расположения излучателя и детектирующей жидкости. Для еще более слабого разряда (0.15 Дж в импульсе) выход больше, от 24 до 42 активных частиц на один прошедший в цепи электрон. Уменьшение выхода химически активных частиц с увеличением мощности разряда может быть обусловлено смещением максимума спектра излучения плазменного шнура как черного тела в область более коротких длин волн и, как следствие, с уменьшением выхода излучения с  $\lambda > 200$  нм.

Проанализируем характер изменения выхода активных частиц от расстояния между излучателем и детектирующей жидкостью в опытах 1–4. В графическом виде результаты представлены на рис. 3. Цифры возле точек – номер опыта согласно таблице. Точки, полученные в закрытом объеме (1–3), соединены сплошными линиями. Характер изменения окраски по толщине жидкости позволял качественно оценивать состав реги-

стрируемых частиц. В этих опытах следовало бы ожидать, что при увеличении расстояния выход будет падать быстрее, чем  $1/R^2$ , так как при увеличении расстояния уменьшается толщина слоя детектирующей жидкости, и, следовательно, эффективность регистрации. Эффективность регистрации близка к 100% при толщине слоя 10 см. Фактически, в закрытом сосуде (рис. 3, точки 1–3) наблюдается немонотонная зависимость от расстояния, притом с увеличением расстояния почти в 10 раз (от 7 мм для точки 1 до 65 мм для точки 3) выход уменьшается всего на 30%. При этом в точках 1 и 3 происходило равномерное окрашивание всего слоя жидкости, в то время как в опыте 2, где выход был намного меньше, чем в опытах 1 и 3, наблюдается сильное окрашивание тонкого поверхностного слоя и равномерное слабое окрашивание по всей толщине. Характер окрашивания указывает на то, что в точках 1 и 3 регистрируется только УФ-излучение, а в точке 2 – озон и УФ-излучение.

При сохранении взаимного расположения излучателя и детектирующей жидкости как в точке 3, но уменьшив высоту стакана, так что разряд происходит на открытом воздухе, получим уменьшение выхода регистрируемых активных частиц практически до нуля (точка 4, рис. 3). При одинаковой квантовой эффективности образования озона и квантов УФ-излучения оба вида активных частиц могут взаимоуничтожиться, в результате при определенных условиях в электрическом разряде не будет ни озона, ни УФ-излучения. Чтобы получить озон, нужно внешними дополнительными условиями подавить УФ-излучение. Чтобы получить УФ-излучение, нужно подавить образование озона.

Зависимость выхода активных частиц, зарегистрированных жидкостью, от взаимного расположения излучателя и приемника и наличия стенок сосуда с жидкостью может быть обусловлена влиянием геометрии опыта на распределение остаточных зарядов. Заряды могут осаждаться на стенках изолятора (стенках стеклянного сосуда) и создавать дополнительное электрическое поле внутри сосуда. Это поле может влиять на распределение зарядов в области плазмы, где формируется активные частицы. В частности, если в области, где образуется озон, имеется избыточных отрицательный заряд, то образование озона по закону сохра-

нения заряда будет подавляться. Озон является частицей, обладающей окислительными свойствами и с наибольшей вероятностью образуется в области положительного объемного заряда [8].

Качественно накопление заряда на стенках стакана в экспериментах 1–3 подтверждается тем, что лист бумаги, поднесенный к высокому стакану после обработки импульсным разрядом, прилипает к его боковой поверхности. В случае низкого стакана тот же лист бумаги, поднесенный к стакану, не прилипает.

В случае, когда излучатель находится на открытом воздухе (эксперимент 4), объемный заряд не накапливается и на образование озона не влияет. При этом озона и УФ-излучения образуется примерно поровну, УФ-излучение разрушает озон и поглощается само. Активными факторами разряда остается ударная волна и поток электромагнитного излучения радиочастотного диапазона. Поэтому в детектирующей жидкости нет ни озона, ни УФ-излучения. Когда излучатель помещается в ограниченный объем, озона образуется меньше, и часть или все УФ-излучение сохраняется.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шведчиков А.П., Белоусова Э.В., Полякова А.В. и др. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 1. С. 63.
2. Malik M.A., Graffar A., Malik S.A. // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. V. 10. P. 82.
3. Hoeben W.F.L.M., Van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R., Kroesen G.M.W. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. L133.
4. Шведчиков А.П., Белоусова Э.В., Полякова А.В. и др. // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. № 4. С. 317.
5. Аристова Н.А., Пискарев И.М., Ивановский А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1326.
6. Корнев Я.И., Яворовский Н.А., Хаскельберг М.Б. и др. // Первая Всерос. конф. "Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии". Москва. 7–9 июня 2005 г. М.: Изд-во Книжный дом Университет, 2005. С. 182.
7. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. Изд-во МГУ, 1998. 466 с.
8. Аристова Н.А., Пискарев И.М. Генераторы озono-гидроксильной смеси и их применение. М.: Препринт НИИЯФ МГУ, 2005–15/781. 26 с.