

УДК 537.525

## Низковольтные подводные электрические разряды: физические свойства и возможности применения

А. И. Максимов, А. В. Хлюстова

*Представлены электрические разряды, горящие внутри объема электролита, которые имеют перспективное практическое применение. Данные по электрофизическим и спектральным свойствам подводного "торцевого" разряда позволили предложить сценарий формирования и развития разряда, включающий три стадии: рост пузыря, тихий разряд и активная форма разряда.*

PACS: 52.25.-b

*Ключевые слова:* электрический разряд, электролит, электрофизические свойства, стадия.

### Введение

Наиболее перспективное направление практического применения плазменно-растворных систем при атмосферном давлении связано с иницированием химических процессов в растворах, которые можно использовать в технологических процессах, например, для очистки и стерилизации воды и помещаемых в раствор объектов [1], для модифицирования природных и синтетических полимерных материалов [2], а также для очистки сточных вод [3].

К низковольтным неимпульсным "подводным" разрядам мы относим электрические разряды, горящие внутри объема электролита. Среди них можно выделить такие виды, как диафрагменный, капиллярный, торцевой и объемный разряд, возникающий в длинных диэлектрических трубках [4]. Названия разрядов произошли от места возникновения зоны плазмы. В случае диафрагменного разряда зона плазмы возникает в месте небольшого по диаметру отверстия — диафрагмы в кварцевой или диэлектрической ампуле или перегородке. В случае торцевого разряда зона плазмы возникает в месте среза — торца диэлектрической или стеклянной трубки, вертикально опущенной вниз.

Общим для всех этих разрядов является то, что они зажигаются от источников с напряжением от 500 В до 2—3 кВ. Во всех случаях зажиганию разряда предшествует образование в объеме электролита паровых или газопаровых пузырьков в результате локального перегрева раствора. Анализ

экспериментальных и литературных данных показывает, что конкретный механизм роста пузырьков и электрического пробоя зависит от геометрии системы и, в первую очередь, от диаметра перекрываемого сечения трубки или диафрагмы. Принято считать, что образование пузыря в месте локального перегрева, приводит к перекрыванию проводящего канала и прекращению тока электролиза. В результате на возникшем пузыре падает вся ЭДС источника. Если разность потенциалов достаточно велика, то происходит электрический пробой.

В данной работе исследовались электрофизические и оптико-спектральные свойства подводного разряда типа торцевого для изучения механизма формирования разряда и определения путей его практического использования.

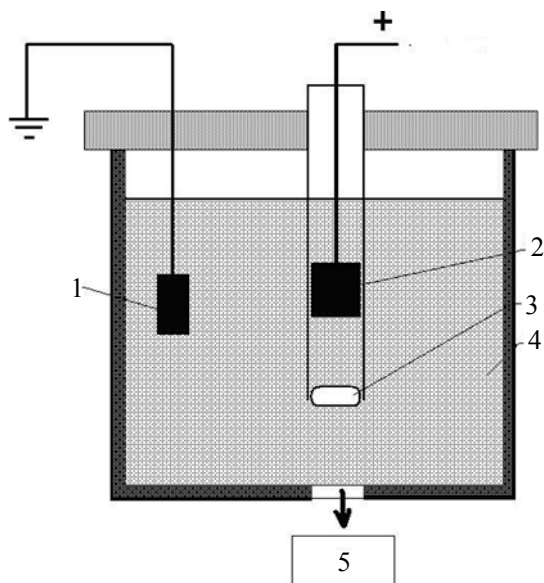
### Экспериментальная часть

Проводилось изучение физико-химических характеристик подводного разряда типа торцевого. Эксперименты проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1. Два электрода в виде графитовых стержней, имеющих диаметр 5 мм, погружаются в раствор. Один из электродов помещается в диэлектрическую (стеклянную) вертикально расположенную трубку, так чтобы между срезом (торцом) трубки и электродом оставался зазор. В качестве рабочих электролитов использовались растворы NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрациями 0,01—0,1 моль/л. Ток разряда менялся от десятков миллиампер до 1—2 А. В ходе экспериментов регистрировались ток разряда, падение потенциала на электродах, помещенных в раствор, и интегральная интенсивность излучения линии натрия с использованием аналого-цифрового преобразователя (АЦП).

Максимов Александр Иванович, главный научный сотрудник.  
Хлюстова Анна Владимировна, младший научный сотрудник.  
Институт химии растворов РАН.  
Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1.  
E-mail: avlad77@mail.ru; aim@isc-ras.ru

Статья поступила в редакцию 30 апреля 2012 г.

© Максимов А. И., Хлюстова А. В., 2012

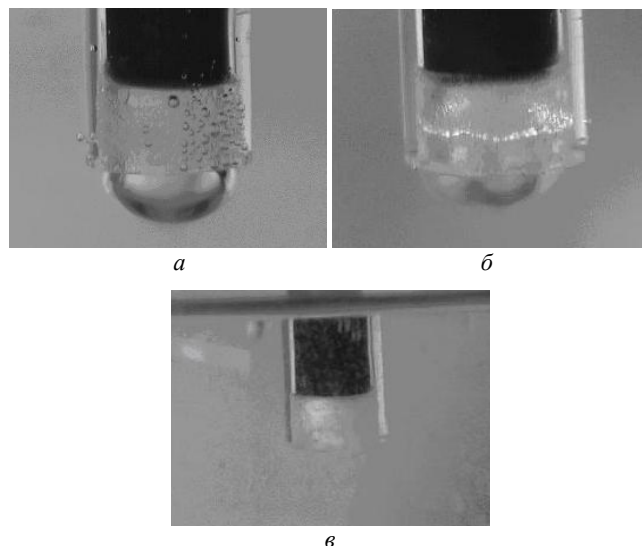


**Рис. 1. Схема установки для исследований электрических и оптических свойств торцевого разряда:**  
 1 — графитовый катод; 2 — анод (графит); 3 — зона плазмы; 4 — раствор; 5 — фотодетектор

### Результаты и обсуждение

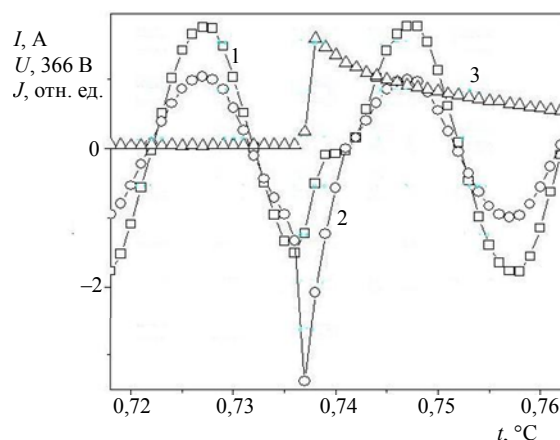
Анализ видеосъемки горения торцевого разряда показал, что возникновение зоны плазмы, изображенной на рис. 2, при достаточно большом расстоянии между электродом и открытым концом трубки может происходить в разных участках трубки с дальнейшим ее перемещением к открытому концу подобно тому, как это имеет место при возникновении плазменных образований в длинных трубках [4]. Однако при малом расстоянии от электрода до торца трубки плазма возникает, как правило, вблизи среза трубки. Процесс разворачивается следующим образом. Развитию разряда предшествует образование пузыря у среза трубки (рис. 2, а). По нашим оценкам, около 95 % содержимого пузыря составляет водяной пар и лишь около 5 % — продукты электролиза. При недостаточно высоком напряжении источника никакого пробоя пузыря не происходит. Пузырь совершает несколько колебаний в своем объеме, после чего схлопывается без электрического разряда. При более высоком напряжении возникает предшествующий основному разряду в виде множества мелких светящихся образований по периметру контакта пузыря с трубкой (рис. 2, б). При достаточно высоком напряжении происходит развитие промежуточной формы разряда в основной разряд. При этом сформировавшийся основной разряд может не перекрывать все сечение трубки (рис. 2, в). Таким образом, возникающая в трубке зона плазмы, как правило, шунтирована слоем (пленкой) раствора, и этот факт нужно учитывать при анализе эквивалентной схемы торцевого разряда.

Осциллограммы тока и напряжения торцевого разряда качественно подтверждают сделанный выше вывод о его характере (рис. 3). Из факта шунтирования разряда раствором, в частности, также следует, что при высокой электропроводности раствора толщина шунтирующего плазмы слоя (при заданном токе) лимитируется условием равенства падения напряжения на разрядном промежутке минимальному напряжению горения разряда.



**Рис. 2. Динамика пробоя в торцевом разряде:**  
 а — образование парогазового пузыря перед электрическим пробоем; б — "тихая" форма разряда, предшествующая основному пробое; в — разряд, шунтированный раствором

На рис. 3 также показано изменение интенсивности интегрального излучения плазменно-растворной системы. Следует подчеркнуть наличие длительного послесвечения, продолжающегося после полного распада разряда. Если активная фаза разряда продолжается около 3 мс, то длительность послесвечения может достигать, в некоторых случаях, до 100 мс.



**Рис. 3. Временные зависимости тока  $I$  в цепи, падения напряжения  $U$  на ячейке и интенсивности интегрального излучения  $J$  в период электрического разряда.**  
 Условия: раствор  $H_2SO_4$  — 0,015 М,  $t = 50$  °C:  
 1 — ток, А; 2 — падение напряжения на ячейке, 366 В;  
 3 — интенсивность интегрального излучения, отн. ед.

Его следует относить к раствору и классифицировать как инициируемую разрядом хемиллюминесценцию раствора. Значения длительности послесвечения, полученные из анализа кривых затухания излучения, сведены в табл. 1.

Таблица 1

Длительность послесвечения торцевого разряда, оцененная по кривым спада интегральной интенсивности излучения

Номер пика	τ, мс	
	Фиолетовая область спектра	Желтая область спектра
1	43	34
2	31	36
3	24	28
4	14	30
5	16	16
6	27	30
7	42	—
8	44	—
9	39	—

Во всех случаях длительность послесвечения превышает 0,01 с. Существенно, что она близка для растворов сульфата натрия и серной кислоты, несмотря на явное различие их свечений: в случае раствора сульфата натрия велик вклад резонансного излучения атомов натрия, естественно, отсутствующий в случае раствора серной кислоты. В обоих случаях велик вклад в интегральное излучение полосы радикала ОН и атомов Н.

Наиболее существенным следствием существования длительного послесвечения торцевого разряда, на взгляд авторов, является следующее. Послесвечение относится, как отмечалось выше, не к зоне плазмы (плазма уже распалась), а к раствору. Схлопывание плазмы торцевого разряда вызывает интенсивный поток активированного раствора в направлении от среза трубки в основной объем раствора. За время ~0,01 с раствор успевает пройти путь в несколько сантиметров. Это значит, что на такое расстояние успевают переместиться радикалы ОН и атомы Н. Таким образом, активация раствора происходит уже в сравнительно большом объеме, что должно увеличить эффективность инициирования как гомогенных, так, особенно, и гетерогенных реакций, например, в случаях очистки воды и модифицирования помещаемых в раствор высокомолекулярных соединений.

### Механизм формирования подводных разрядов

На основе анализа видеосъемок и осциллограмм спектральных и электрофизических характеристик разряда авторами предположен механизм формирования подводного разряда, который включает три стадии развития.

*Первая — рост пузыря.* При относительно малом напряжении на ячейке наблюдается рост парового пузыря без дальнейшего пробоя. Нагрев электролита при этом еще недостаточен для быстрого роста парового пузыря, поэтому существенный вклад в этот процесс вносит электролиз. В зависимости от расстояния между электродом и срезом трубки пузырь может зафиксироваться непосредственно у среза или в промежуточном между электродом и срезом положении. Образование пузыря приводит к тому, что ток в цепи падает от 1—2 А до нескольких миллиампер. Между пузырем и стенкой трубки остается кольцевой зазор, заполненный электролитом (см. рис. 2, а).

*Вторая — тихий разряд.* При более высоком напряжении на ячейке возникают пробои в электролите, заполняющем кольцевой зазор между пузырем и стенками трубки (см. рис. 2, б). Они представляют собой микроразряды, быстро перемещающиеся по окружности в этом кольцевом зазоре. Сила тока в цепи возрастает от нескольких миллиампер до ~20 мА.

Траектория движения микроразрядов заметно отличается от окружности и, кроме того, перемещается по вертикали. Эта форма разряда может устойчиво существовать достаточно продолжительное время, зависящее от напряжения на ячейке, химического состава раствора и его температуры. После этого наблюдается развитие разряда в самом пузыре, приводящее к схлопыванию пузыря с выбросом активной фазы в область основного раствора и возбуждением в растворе мощной звуковой волны. Наблюдаемая экспериментально длительность существования "тихой" формы разряда приведена в табл. 2.

Таблица 2

Длительность существования "тихой" формы разряда

Раствор	Концентрация, моль/л	Электропроводность, мСм/см	Время устойчивого горения
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,002	0,65	> 1 ч
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,06	5	> 1 ч
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,02	5	~5 мин
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,015	10	~10 мин
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	10	< 1 мин
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	15	~1 с

Осциллограммы тока, напряжения и интенсивности интегрального излучения в процессе формирования "тихого" разряда приведены на рис. 4. Область а отвечает сформировавшемуся пузырю до пробоя. Здесь характерно высокое напряжение на ячейке при очень малом токе и излучении на уровне фона. При переходе к "тихому" разряду (область б) ток возрастает, напряжение на ячейке падает, появляется излучение небольшой интенсивности, синхронизованное с внешним напряжением.

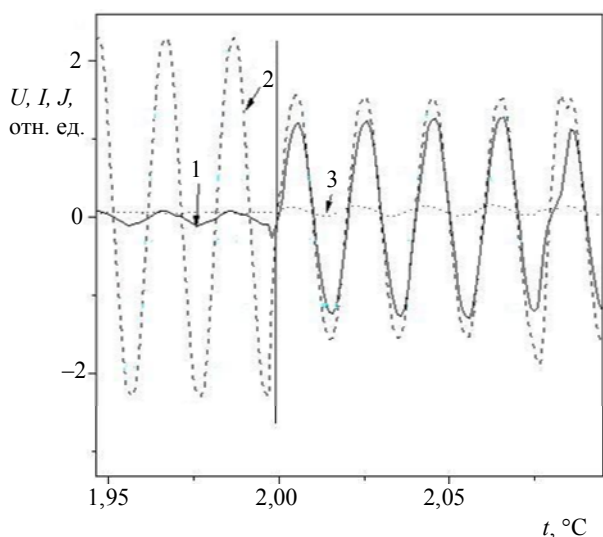


Рис. 4. Ток в ячейке (1), напряжение (2) и интенсивность интегрального излучения (3).  
Условия:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — 0,01 М

Третья — активная форма разряда. Переход разряда в активную форму представляет собой распространение пробоя на весь объем пузыря с последующим его расширением, сопровождающимся выбросом в ячейку продуктов плазмолиза и активированного раствора (см. рис. 2, в). Процесс сопровождается возбуждением в растворе интенсивной звуковой волны с максимальной амплитудой на частоте около 2 кГц. Активная форма разряда характеризуется послесвечением длительностью до  $\sim 0,1$ — $0,2$  с.

Переход от "тихого" разряда к активной форме иллюстрируют осциллограммы рис. 5. Повышение напряжения на ячейке приводит к тому, что активная форма разряда возникает, не задерживаясь на двух промежуточных фазах: на образовании пузыря и зажигании "тихого" разряда.

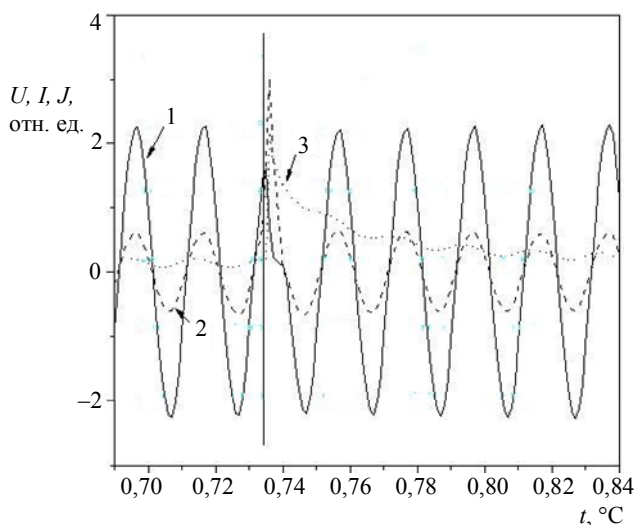


Рис. 5. Ток в ячейке (1), напряжение (2) и интенсивность интегрального излучения (3).  
Условия:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — 0,05 М при переходе к активной форме разряда

### Возможности практических применений подводных разрядов

Исследование модифицирования природных полимерных материалов показало, что применение предварительной плазменно-растворной активации позволяет существенно ускорить и упростить устранение лигнина. Экспериментально установлено, что воздействие подводных разрядов приводит к удалению лигнина из пенькового волокна [5], изменению свойств целлюлозы (изменение содержания альдегидных и карбоксильных групп), уменьшению степени полимеризации [6].

Эксперименты, проведенные по изучению воздействия подводных электрических разрядов на водные растворы, содержащие древесные опилки, показали, что действие торцевого и диафрагменного разрядов приводит к выходу в раствор ароматических составляющих лигнина. При этом было отмечено, что действие торцевого разряда оказывается более эффективным.

Экспериментально было установлено, что действие подводных электрических разрядов на растворы красителей приводит к деструкции органической молекулы [7—9]. Раствор обесцвечивается, и большая молекула красителя разваливается на более мелкие составляющие (простые карбоновые кислоты) и неорганические составляющие.

Диафрагменный подводный разряд использовался в экспериментах по стерилизации растворов. В опытах использовались разряды с разным количеством диафрагм (1 и 50). Результаты показали, что действие электрического разряда приводит к полной стерильности раствора уже после 5 мин воздействия электрического разряда. Было установлено, что количество диафрагм оказывает влияние на время достижения полной стерильности раствора (табл. 3).

Таблица 3

#### Влияние числа диафрагм на время достижения полной стерилизации раствора

Количество диафрагм	Время обработки, мин	Начальная концентрация, Кл/мл	Содержание E-Coli после обработки
N = 1	10	$10^6$	Traces
N = 50	10	$10^6$	0
N = 1	5	$10^4$	0
N = 50	5	$10^4$	0

### Заключение

Анализ электрофизических и оптико-спектральных характеристик подводного разряда позволил предположить механизм формирования и развития подводного разряда. Механизм включает

три стадии: образование и рост газо-парового пузыря, не полностью перекрывающего сечение трубки, зажигание "тихой" формы разряда в прослойке между стенкой трубки и пузырем и переход "тихого" разряда в активную форму, заполняющую весь пузырь с последующим его схлопыванием.

Экспериментальные результаты показали, что использование подводных электрических разрядов для модифицирования природных полимеров, деструкции органических соединений, стерилизации воды и водных растворов представляет перспективное направление.

#### Л и т е р а т у р а

1. *Стройкова И. К., Максимов А. И.* // ЭОМ. 2002. № 6. С. 43.
2. *Захаров А. Г., Максимов А. И., Титова Ю. В.* // УХ. 2007. № 3. С. 260.
3. *Khlyustova A., Maximov A.* // Przegląd Electrotech. 2008. No. 3. P. 67.
4. *Maximov A. I.* // Contrib. Plasma Phys. 2007. V. 46. No. 1—2. P. 8.
5. *Титова Ю. В., Стокозенко В. Г., Максимов А. И.* // ЭОМ. 2010. № 2. С. 49.
6. *Титова Ю. В., Воронова М. И., Максимов А. И.* // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 5. С. 817.
7. *Захаров А. Г., Максимов А. И., Титова Ю. В.* // ТХ. 1998. № 1 (13). С. 20.
8. *Сергеева И. Н., Титова Ю. В., Максимов А. И.* // ЭОМ. 2002. № 4. С. 34.
9. *Максимов А. И., Хлюстова А. В., Субботкина И. Н.* // ХиХТ. 2009. Т. 52. № 9. С. 156.

## Underwater low-voltage electric discharges: physical properties and possibilities of application

A. I. Maximov A. V. Khlyustova

Institute for chemistry of solutions, RAS  
1 Academic str., Ivanovo, 153045, Russia  
E-mail: avlad77@mail.ru

*The electrical discharges burning inside an electrolyte volume have possibilities of application. The electrical, physical and spectral features data of underwater "face end" discharges allow suggesting the scenario of formation and progress of the discharge. It includes three stages: the growth of the bubble, "quiet" discharge and active form of discharge.*

PACS: 52.25.-b

*Keywords:* electric discharge, electrolyte, electrophysical features, stage.

Bibliography — 9 references.

*Received April 30, 2012*

\* \* \*