

УДК 537.528

Использование электрического разряда как источника УФ-излучения, озона и двуокиси водорода

*А. М. Анпилов, Э. М. Бархударов, В. А. Копьев,
И. А. Косый, В. П. Силаков, М. И. Тактакишвили,
Н. М. Тарасова, С. М. Темчин*

Институт общей физики РАН, Москва, Россия

Ю. В. Задирака

Splits Technologies Ltd., Edinburgh, England

Н. Кристофи

Napier University, Edinburgh, England

Ю. Н. Козлов

Институт химической физики РАН, Москва, Россия

Ю. Б. Пак

Dae Won Partin Foam Co., Ltd., Kwanjukur, Korea

Приведены результаты исследований многоискрового разряда в воде, возбуждаемого вдоль многоэлектродной металл-диэлектрической системы, с подачей газа между электродами. Определено распределение интенсивности излу-

чения разряда, содержащего и биологически активную зону, в области мягкого УФ ($190 \text{ нм} < \lambda < 430 \text{ нм}$); измерено абсолютное количество квантов в этом волновом интервале. Дан анализ возможности скользящего поверхностного разряда в качестве дезинфицирующего устройства для водных сред. Согласно оценкам, энергетические затраты незначительны: $\xi \sim 10^{-4} \text{ кВт}\cdot\text{ч/л}$.

Электрические разряды в жидкостях привлекают внимание как метод стерилизации питьевой воды и сточных вод [1, 2]. Согласно литературным данным, метод стерилизации разрядом высокоэффективен и сравним с используемыми химическими (хлорированием, фторированием или озонированием) и с УФ-облучением. Объектом статьи является изучение электрического разряда в водно-газовой смеси в контексте его использования как источника УФ, озона и двуокиси водорода. Основываясь на результатах измерений, мы анализируем возможности использования оригинальной многоэлектродной разрядной системы для очистки воды и стерилизации поверхностей. Сформулированы выводы относительно некоторых характеристик плазмы и плазмохимических процессов.

Схема опытов и результаты экспериментов

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Многоэлектродная разрядная система 2 располагается в реакторе 1, заполненном водой. При подаче высоковольтного импульса между электродами образуются плазменные каналы. Для обеспечения стабильного пробоя между электродами в разряднике предусмотрена система подачи газа в межэлектродный объем, т. е. разряд инициируется в водно-газовой смеси.

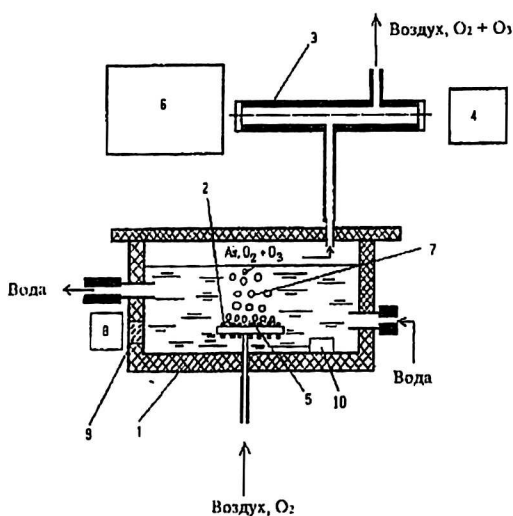


Рис. 1. Экспериментальная установка:
 1 — реактор с водой; 2 — многоэлектродная система; 3 — измерительная трубка;
 4 — дейтериевая лампа; 5 — разрядная плазма; 6 — монохроматор МДР-3;
 7 — газопузырьки; 8 — монохроматор МУМ-1; 9 — кварцевое окно;
 10 — кювета с актинометрической жидкостью

Разрядное устройство представлено на рис. 2, оно впервые использовано для формирования разрядов в воде. Его конструкция отличается от описанных в работе [3] конструкций только наличием отверстий, через которые газ (воздух, Ar , O_2) в виде небольших пузырьков поступает в воду. В каждом межэлектродном разряднике разряд формируется в сложной системе, включающей металлические электроды, диэлектрическую подложку, газовый пузырек

и воду. Плазменный канал локализуется в пузыре, в объеме которого электрическое поле возрастает над пороговым значением пробоя [3, 4].

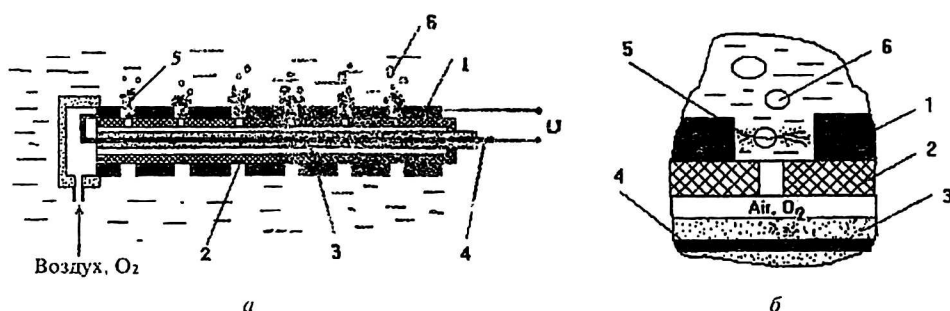


Рис. 2. Многоэлектродное разрядное устройство (а);
увеличенное изображение рабочего участка разрядника (б):
1 — электроды; 2, 3 — диэлектрические трубки; 4 — обратный токопровод;
5 — разрядная плазма; 6 — газовые пузырьки

Преимущество многоэлектродной системы состоит в том, что в ней снижается нагрузка, создаваемая разрядом на каждый электрод, что способствует увеличению времени жизни системы.

В опытах использовались генераторы G_1 и G_2 , характеристики которых приведены в таблице.

Генератор импульсов	Амплитуда, кВ	Длительность, мкс	Энергия, Дж	Частота, Гц
G_1	40	0,5	0,3	≤ 100
G_2	25	5,0	2,0	≤ 100

Из реактора газ попадает в ячейку из кварца, предназначенную для измерений концентраций озона методом абсорбционной спектроскопии. В процессе опытов измерялось количество образовавшегося H_2O_2 ; интенсивность УФ-излучения определялась с водой и без нее.

Излучение разряда в области $230 \text{ нм} < \lambda < 300 \text{ нм}$ измерялось с помощью монохроматора МУМ-1 (см. рис. 1, поз. 8) и фотоумножителя ФЭУ-142.

Разряды в водной и газовой средах (в воздухе, в отсутствие воды в реакторе) изучались в одних и тех же условиях и при одинаковом электропитании разрядника.

Согласно измерениям, характер эмиссионных спектров зависит от параметров высоковольтных импульсов.

Из опытов с генератором G_1 следует, что:

спектр эмиссии можно аппроксимировать планковской зависимостью с температурой $T_r \approx (4-5) \cdot 10^3 \text{ К}$;

интенсивность УФ-излучения изменяется только слегка (в пределах ошибки измерений) независимо от того, в какой среде осуществляются разряды.

Из опытов с генератором G_2 следует, что:

в коротковолновой области излучения разрядов в воздухе фиксируется интенсивное "сверхтепловое" излучение (два характерных пика);

интенсивность излучения разрядов в воде на порядок выше интенсивности излучения разрядов в воздухе, и общий вид спектров значительно отличается от спектров, описываемых планковской кривой.

Для детектирования УФ-излучения применен химический (актинометрический) метод, суть которого состоит в фотолизе излучением разряда водного

раствора $K_3Fe(C_2O_4)_3$ с последующим добавлением в него фенантролина [3]. Основываясь на этих измерениях, можно сделать вывод, что квантовая эффективность излучения в диапазоне $190 \text{ нм} < \lambda < 430 \text{ нм}$ при работе с генераторами G_1 и G_2 и разрядами в воде оказывается приблизительно одной и той же и равной $\sim(2-3) \cdot 10^{15}$ квант/Дж. Для определения содержания O_3 в газовом потоке из реактора использовались спектроскопический и химический методы.

Схема измерений концентрации O_3 в O_2 представлена на рис. 1. По ослаблению зондирующего УФ-излучения, проходящего через ячейку (трубку) (3), плотность O_3 в газе определялась методом абсорбции. Спектральный интервал, использованный для измерения озона, соответствует полосе поглощения Хартли с максимумом вблизи $\lambda = 255,5 \text{ нм}$. Наиболее сложная проблема этих измерений — правильный учет ослабления зондирующего излучения за счет его рассеяния на микрочастицах воды, образующихся из паровой фазы, создаваемой разрядами в воде, и поставляемых в ячейку потоком газа. Ее удалось решить нагреванием трубки диагностической ячейки или с помощью специального аэрозольного фильтра.

При зажигании разрядов в O_2 (в отсутствие воды) плотность O_3 практически (с точностью до 10—20 %) совпадает с той, что образуется разрядом в водно-газовой смеси.

В случае воздуха (а также Ar или N_2) содержание O_3 определялось химическим методом по реакции O_3 с иодидом калия в водном растворе [5].

При использовании в качестве рабочего газа воздуха содержание O_3 в газе ниже, чем в случае O_2 , почти в соответствии с содержанием O_2 в воздухе. При использовании Ar или N_2 в качестве рабочего газа O_3 в разряде в воде не образуется.

Содержание H_2O_2 в воде, обработанной электрическим разрядом, измерялось методом [3], использовавшимся для определения интенсивности жесткого УФ-излучения разряда в Ar .

Измерения наработанного H_2O_2 разрядом с генератором G_1 в водно-аргоновой смеси показали, что в серии разрядов в течение 6—7 мин в воде объемом 250 см^3 образуется H_2O_2 средней плотности $n_{H_2O_2} \cong 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\cong 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а энергетическая цена одной молекулы H_2O_2 $\eta \cong 1,5 \cdot 10^2$ эВ/молекула.

При работе с генератором G_2 энергетическая цена $\eta_{H_2O_2} \cong 1,4 \cdot 10^3$ эВ/молекула.

Обсуждение результатов измерений

Эксперименты продемонстрировали наличие двух факторов, ответственных за бактерицидный эффект разрядов: генерация УФ-излучения и производство O_3 и H_2O_2 . Оценим их эффективность.

Известно, что наиболее сильный бактерицидный эффект вызывается УФ-излучением с λ от 295 до 200 нм [6].

Измерения показали, что излучательные спектры разрядов в газах и в водно-газовых смесях содержат биологически активную компоненту, и ее активность существенно возрастает с ростом энергии импульса. Необходимо отметить, что интенсивность бактерицидного излучения разрядов в воде с генератором G_2 на порядок выше, чем для разрядов в газовой среде (в воздухе).

Основываясь на результатах абсолютных измерений УФ-излучения, оценим интенсивность потока бактерицидного излучения за импульс генератора G_1 : $P_{uv(i)} \approx 3 \cdot 10^6$ мкВт/см².

Зная интенсивность потока, можно оценить эффективность воздействия излучения на бактерии E-coli, воспользовавшись соотношением из [6]:

$$n_b \cong n_{b0} \exp(-P_{uv(i)} t_a / k_b), \quad (1)$$

где n_b — количество бактерий в единице объема, которые остаются живыми после облучения см^{-3} ;

n_{b0} — начальное количество бактерий в единице объема, см^{-3} ;

$P_{uv(i)}$ — средняя интенсивность потока бактерицидного излучения; $\text{мкВт}/\text{см}^2$;

t_a — время облучения;

$k_b=2500$ — коэффициент бактериального сопротивления.

В случае повторяющихся разрядов выражение (1) можно записать так

$$n_b \cong n_{b0} \exp(-P_{uv(i)} \tau f t_a / k_b),$$

где τ — продолжительность импульса, с; f — частота повторения импульсов, Гц.

Для G_2 , допуская, что $P_{uv(i)} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ мкВт}/\text{см}^2$ (так же, как и для G_1), $\tau = 5 \text{ мкс}$ и $f = 100 \text{ Гц}$, время экспозиции, равное нескольким секундам, достаточно для 10-кратного уменьшения количества бактерий в воде. Это означает, что энергетическая цена обработки воды бактерицидным УФ-излучением $\xi_{uv} \approx (1-2) \cdot 10^{-4} \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{л}$.

Оценим бактерицидное воздействие O_3 на воду в предположении, что образованный разрядами O_3 полностью поглощается водой.

Согласно [5], эффект воздействия O_3 на микроорганизмы в воде значительно возрастает, если содержание O_3 достигает порогового значения $[n_{O_3}]_{th} \cong 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Превышение порогового значения $[n_{O_3}]_{th}$ приводит к снижению содержания E-coli более чем на четыре порядка.

Скорость обработки воды озоном рассчитывается по формуле

$$w_{O_3} \cong n_{O_3} w_b / [n_{O_3}]_{th} \cong 25 \text{ л}/\text{ч},$$

где w_{O_3} — скорость обработки воды, л/ч; w_b — скорость потока O_2 , л/ч. Тогда энергетическая цена обработки воды полностью растворенным O_3 составляет $\xi_{O_3} \cong 3 \cdot 10^{-4} \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{л}$.

Специальными микробиологическими исследованиями было показано, что добавление H_2O_2 в зараженную воду до уровня $n_{H_2O_2} \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ снижает содержание E-coli на порядок величины. Это означает, что измеренная скорость наработки H_2O_2 обеспечивает энергетическую цену стерилизации воды $\xi_{H_2O_2} \sim 8 \cdot 10^{-4} \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{л}$.

Прямые измерения УФ-излучения, а также O_3 и H_2O_2 , показали, что скользящие разряды в воде перспективны для стерилизации воды, поскольку только два исследованных фактора обеспечивают низкую энергетическую цену снижения содержания бактерий E-coli на порядок величины: $\xi \cong (8 \cdot 10^{-5} - 1,3 \cdot 10^{-4}) \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{л}$ (т. е., используя генератор средней мощности в 1 кВт, можно достичь скорости обработки воды порядка $10 \text{ м}^3/\text{ч}$).

Теперь перейдем к выводам, касающимся физики процессов, связанных с поверхностными разрядами в водно-газовой смеси. Рассмотрим явление генерации УФ-излучения разрядом. Существуют два возможных источника

излучения: газоразрядная плазма, заполняющая межэлектродные области, и горячие "пятна" на электродах. Описание подобных измерений УФ-излучения было выполнено с многоэлектродным устройством на Ag и с генератором G_1 [3]. Из актинометрических измерений следует наличие двух характерных областей в спектре излучения: квазипланковской (мягкое УФ-излучение в интервале $190 < \lambda < 430$ нм) и сверхтепловой (коротковолновое излучение с $\lambda < 190$ нм).

Из исследований разрядов в воздухе (генератор G_1) следует, что распределение близко к планковскому с температурой $T_r \approx (4-5) \cdot 10^3$ К. Опыты с разрядами в воде показали, что наблюдаемая форма спектра и значение T_r остаются неизменными при работе с генератором G_1 , тогда как с генератором G_2 изменяются и вид спектра, и его интенсивность.

В условиях, близких к тепловому равновесию, наличие высокой радиационной температуры предполагает, что и температура газа также высока: $T_r \approx T_g$. Предлагаемые соображения можно считать предварительными, поэтому проблема вида спектральной кривой требует дальнейшего анализа.

С учетом последнего допущения, проблема образования O_3 в условиях горячей разрядной плазмы становится нетривиальной.

Тот факт, что скользящим разрядом в воде можно образовывать значительное количество O_3 , является одним из наиболее важных результатов данной работы. O_3 может образовываться или в области разряда (в результате диссоциации электронным ударом O_2), или в пузырьках в окружающем объеме под действием УФ-излучения (процесс фотодиссоциации).

Поперечное сечение фотодиссоциации O_2 : $\sigma \approx 10^{-18} - 10^{-17}$ см² в области $125 \leq \lambda \leq 180$ нм [7], однако в этом волновом диапазоне поперечное сечение поглощения имеет столь высокое значение, что становится сравнимым с поперечным сечением диссоциации O_2 . Глубина проникновения УФ-излучения в воду не превышает долей микрона, значение которой намного меньше характерной "толщины" разрядной области (-3—5 мм).

Таким образом, жесткое УФ-излучение, поглощаемое на границах плазменных каналов, не может воздействовать на O_2 , содержащийся в пузырьках, расположенных вне зоны разряда. Следовательно, наиболее вероятно, что O_3 образуется через реакцию диссоциации O_2 в области плазмы разряда.

Учитывая это предположение, оценим плотность O_3 ($n_{1(O_3)}$) в пузырьках с O_2 , пересекающих разрядную область, используя результаты измерений плотности O_3 в кварцевой ячейке ($n_{2(O_3)}$):

$$n_{1(O_3)} \approx n_{2(O_3)} w / N V_d f, \quad (4)$$

где N — число межэлектродных разрядников в разрядном устройстве;

V_d — объем пузырька, через который проходит разрядный канал.

Для $N = 3$, $V_d \geq 2 \cdot 10^{-3}$ см³, $f = 100$ Гц, $w = 10$ л/мин и $n_{2(O_3)} = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³ получаем, что

$$n_{1(O_3)} \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}.$$

Из неравенства следует, что трансформация O_2 в O_3 в пузырьке происходит с чрезвычайно высокой эффективностью, имея в виду, что T_g в области разрядных каналов высокая ($4-5$) $\cdot 10^3$ К, что способствует разложению озо-

на. Однако образование O_3 с высокой плотностью, по-видимому, связано с протеканием альтернативного нагреву процесса — быстрому охлаждению газа.

В наработке H_2O_2 объем пузырьков, через которые проходят разрядные каналы, также может играть важную роль. Фотолиз паров воды в этой области может приводить к образованию атомов Н и радикалов ОН и, в конечном счете, к реакции рекомбинации



Выводы

1. Показано, что скользящий поверхностный разряд, возбуждаемый в водно-газовой смеси, может быть использован как эффективное стерилизующее устройство, в котором одновременно реализуются физико-химические средства, бактерицидно воздействующие на микроорганизмы: УФ-излучение разряда, образующиеся озон и двуокись водорода. По нашим оценкам, энергетическая цена обработки воды $\xi \leq 10^{-4}$ кВт·ч/л.

2. Экспериментально зарегистрировано, что в каждом высоковольтном импульсе скользящий поверхностный разряд обеспечивает высокий коэффициент трансформации проходящего через разряд кислорода в озон, факт существования которого связан с эффективными механизмами охлаждения, возникающими в фазе затухания разряда (или же связан с процессами фотодиссоциации, протекающими в области, окружающей разрядный канал).

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 99-02-16270) и NOW (Нидерланды) (проект № 047.011.000.01).

Литература

1. Кульский Л. А., Савчук О. А., Дейнега Е. Ю. Влияние электрического поля на процессы стерилизации воды. — Киев: Наук. думка, 1980. — 125 с.
2. Горячев В. Л., Рутберг А. Ж., Федюкович В. Н. // Изв. АН. Сер. Энергетика, 1998. Т. 36, № 1. С. 35—49.
3. Anpilov A. M., Barkhudarov E. M., Bark Yu. B., et al. // J. Phys. D: Appl. Phys., 2000. V. 33. P. 859—863.
4. Коробейников С. М., Юшин Е. В. Пузырьковая модель пробоя в воде при импульсном напряжении. Электрический разряд в жидкости и его промышленное применение. — Николаев, 1988. Ч. 1.
5. Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка. — М.: Изд-во МГУ, 1996. — 680 с.
6. Лушин В. В., Попович М. П., Ткаченко С. Н. Физическая химия озона. — М.: Изд-во. МГУ, 1998. — 480 с.
7. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. — М.: Мир, 1981. — 500 с.

Use of electric discharge as a source of UV radiation, ozone and hydrogen dioxide

A. M. Anpilov, E. M. Barkhudarov, V. A. Kop'ev, I. A. Kossyi, V. P. Silakov, M. I. Taktakishvili, N. M. Tarasova, S. M. Temchin
General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Yu. V. Zadiraka
Splits Technologies Ltd., Edinburgh, England

N. Christofi
Napier University, Edinburgh, England

Yu. N. Kozlov
Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Yu. B. Pak
Dae Won Paptin Foam Co., Ltd., Kwanjukur, Korea

Presented are results of investigations of multispark electric discharge in water excited along multielectrode metal-dielectric systems with gas supply into the inter-electrode gaps. The intensity distribution of discharge radiation in the region covering the biologically active soft UV ($190 \lesssim \lambda \lesssim 430$ nm) has been determined and the absolute number of quanta in this wavelength interval has been measured. The potentiality of the slipping surface discharge in water for its disinfection is analyzed. The energy expenditure for water cleansing is estimated to be as low as $\sim 10^{-4}$ kWh/l.