

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧЕРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. А. В. ТОПЧИЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

Батукаев Тимур Саидэмиевич

**Физико-химические характеристики микроволнового разряда
в жидких диэлектриках**

1.3.9 – физика плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
*доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник Лебедев Ю.А.*

Москва – 2024

Содержание	
Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	12
§ 1.1 Методы генерации плазмы	14
§ 1.1.1 Генерация плазмы с использованием штыревых антенн	15
§ 1.1.2 Генерация плазмы с помощью коаксиально-волноводных переходов.....	18
§ 1.1.3 Генерация плазмы с использованием щелевых антенн	20
§ 1.1.4 Генерация плазмы в жидкости при одновременном воздействии акустических волн и микроволнового излучения	22
§ 1.2 Параметры микроволнового разряда в жидкостях	23
§ 1.3 Продукты газовой фазы при микроволновых разрядах в жидкостях	28
§ 1.4 Твердые продукты микроволновых разрядов в жидкостях.....	32
§ 1.5 Синтез новых соединений в жидких углеводородах	39
§ 1.6 Разложение веществ в жидкостях при помощи микроволнового разряда .	40
§ 1.7 Выводы и постановка задачи исследования	42
Глава 2. Описание экспериментальной установки, методов определения физических параметров плазмы, способов анализа продуктов плазмохимических реакций	43
Глава 3. Картина физических процессов в микроволновом разряде в жидких диэлектриках	50
§ 3.1 Начальные стадии микроволнового разряда в жидких углеводородах	50
§ 3.2 Начальные стадии микроволнового разряда в жидких углеводородах с барботажем аргона	54
§ 3.3 Влияние конфигурации электрода на специфику существования разряда	58
§ 3.4 Звуковые колебания над поверхностью жидкости после возникновения разряда	62
§ 3.5 Влияние колебаний в реакторе на пузырек с газом после отрыва	66
§ 3.6 Влияние барботажа атомарных газов на микроволновый разряд в жидких углеводородах	68
§ 3.7 Влияние барботажа смеси газов на микроволновый разряд в жидких углеводородах	72
§ 3.8 Параметры микроволнового разряда в водном растворе этанола.....	78
§ 3.9 Выводы	82
Глава 4 Примеры применения микроволнового разряда в жидкости	85
§ 4.1 Получение водорода в микроволновом разряде в углеводородах с барботажем аргона	85

§ 4.2 Получение водорода в микроволновом разряде в углеводородах с барботажем гелия	90
§ 4.3 Получение водорода и разложение CO_2 в микроволновом разряде в углеводородах с барботажем аргона и CO_2	92
§ 4.4 Получения водорода в водном растворе этанола	99
§ 4.5 Получение водорода в разряде в воде с барботажем метана	103
§ 4.6 Выводы	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	111
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	116

Введение

Низкотемпературная газоразрядная плазма широко используется для решения различных научных и прикладных проблем. Она применяется в микроэлектронике, газоразрядных источниках света, аналитической химии, для решения экологических проблем, в медицине и т.д. [1-5]. Одним из приоритетных направлений в изучении физики газоразрядной низкотемпературной плазмы являются разряды в жидкости. Это объясняется как возможными перспективными применениями таких разрядов в решении экологических задач, так и использованием их для получения различных газофазных и твердых продуктов.

Микроволновый разряд в жидкости создается в газовом пузыре внутри жидкости, и за счет градиента температур пузыря с плазмой и окружающей жидкости, обеспечивается высокая скорость поступления молекул жидкости в мини-реактор, каковым является пузырь с плазмой. В результате интенсивного потока молекул из жидкости в пузырь с плазмой, в пузыре возникают высокие концентрации активных частиц (атомов, радикалов, заряженных частиц). Поэтому эффективность физико-химических процессов в ней оказывается большой. Соответственно велики и скорости образования продуктов. Нужно отметить и инициирование этими частицами физико-химических процессов в жидкости, что приводит, например, к очистке ее от загрязнений. Кроме того, такая плазма является крайне интересным объектом для исследования, поскольку является неравновесной, гетерогенной, с большими пространственными градиентами различных параметров, как правило, нестационарной, существующей в условиях постоянного обмена энергией и частицами с окружающей ее жидкой средой. В последние 20 лет работы по микроволновым разрядам в жидкостях интенсифицировались.

До последнего времени исследовалась возможность применения микроволновых разрядов в жидкости для решения задач в области очистки воды [6-13]. Разрядам в *n*-додекане посвящены работы [14-17], в бензоле, коммерческих пищевых маслах, машинном масле, отходах пищевых и машинных масел - [15], кремнийорганическом масле - [16], спирте - [18, 19], *n*-гептане - [20, 21], технических маслах и продукте гидроконверсии - [22]. Эти исследования показали перспективность микроволновых разрядов в жидкостях для решения экологических задач, поскольку основным продуктом таких процессов является водород. При этом остаются нерешённые вопросы, касающиеся физики этих разрядов, что ограничивает их применение в прикладных задачах. Это сдерживает определение перспектив и направлений использования микроволновых разрядов в жидкостях для решения прикладных задач.

Таким образом, необходимо провести углублённые исследования, направленные на описание физической картины возникновения микроволнового

разряда в жидкостях, особенно на начальных стадиях. Важно также определить параметры плазменного пузыря и влияние дополнительных газов на характеристики разряда. Одновременно следует уделить внимание энергоэффективности процесса получения водорода, особенно для жидких диэлектриков. Решение этих задач позволит значительно расширить области применения микроволновых разрядов и повысить их технологическую значимость.

Объекты исследования.

Микроволновый разряд в жидких диэлектриках («Нефрас С2 80/120», водные растворы этанола и вода) при атмосферном давлении. Микроволновый разряд в жидких диэлектриках при атмосферном давлении с барботажем различных газов (аргон, гелий, смесь углекислого газа и аргона, метан).

Предмет исследования.

Состав газофазных продуктов разряда, оптические и акустические характеристики: осциллограммы интегрального излучения разряда (сигнал фотодиода), разрешенные во времени эмиссионные спектры разряда, результаты визуализации разряда для исследования динамики разряда (высокоскоростные фоторегистраторы), осциллограммы звуковых колебаний (сигнал с микрофона) микроволнового разряда в жидком диэлектрике при атмосферном давлении, в том числе и с использованием барботажа.

Цели диссертационной работы:

Провести экспериментальное исследование микроволнового разряда в жидкости с временным разрешением различными оптическими и акустическими методами. На основании полученных результатов построить физическую картину процессов в разряде. Провести исследование газофазных продуктов разряда для различных жидкостей и барботируемых газов, с целью определения возможности применения микроволновых разрядов в жидкостях для решения прикладных задач.

Для достижения этих целей были поставлены следующие **задачи исследования:**

1. Экспериментально исследовать различными оптическими методами с временным разрешением начальные стадии микроволнового разряда в жидком углеводороде при атмосферном давлении, в том числе и с использованием барботажа аргона.
2. Исследовать влияние формы центрального электрода (антенна) на особенности существования микроволнового разряда в жидком углеводороде, с использованием Шлирен метода и теневой фотографии.
3. Исследовать акустические колебания в реакторе и их влияние на пузырек с продуктами плазмохимических реакций.
4. Исследовать влияние дополнительных газов на физико-химические характеристики разряда в Нефрасе С2 80/120.

5. Исследовать возможность разложения углекислого газа с одновременным получением водорода в микроволновом разряде в Нефрассе С2 80/120 с барботажем смеси углекислого газа и аргона.
6. Исследовать влияние падающей мощности и потока барботируемого газа на образование продуктов в микроволновом разряде в Нефрассе С2 80/120 при атмосферном давлении.
7. Исследовать возможность получения водорода в микроволновом разряде в водном растворе этанола при атмосферном давлении.
8. Исследовать возможность получения водорода в микроволновом разряде в воде с барботажем метана при атмосферном давлении.

Научная новизна.

1. Впервые показано, что разряд представляет собой последовательность импульсов. Длительность каждого импульса определяется временем с момента появления пузырька с плазмой до момента его отрыва от кончика антенны. Каждый разряд сопровождается ударной волной.
2. Впервые показано, что ударная волна, возникающая на конце антенны, возбуждает затухающие звуковые колебания в объеме реактора над поверхностью жидкости. Частоты колебаний соответствуют частотам собственных резонансных колебаний газового столба в реакторе. Ударная волна, отраженная от поверхности жидкости, вызывает колебания газового пузыря, создаваемого разрядом в жидкости и его движение к основанию антенны.
3. Впервые показано, что образующиеся углеродсодержащие частицы в плазме под действием отраженной ударной волны осаждаются на дно реактора, в месте входа антенны в реактор. Следствием этого является нагрев и испарение жидкости у основания антенны и затруднение образования разряда на конце антенны.
4. Впервые показано, что электронный удар в плазменных процессах на коротких временах играет определяющую роль в инициировании физико-химических процессов.
5. Впервые показано принципиальное отличие от разрядов в газах: параметры плазмы в единичном разряде практически не зависят от мощности, но количество единичных разрядов прямопропорционально мощности.
6. Впервые определены температуры разряда в Нефрассе С2 80/120 с барботажем дополнительными газами. Определено изменение температур разряда, установлено, что после момента зажигания вращательная и колебательные температуры электронно-возбужденных состояний частиц стремятся к одному значению, плазма становится более равновесной.
7. Впервые определены зависимости скоростей образования продуктов газовой фазы от падающей мощности и потока барботируемого газа для разряда в Нефрассе С2 80/120, при атмосферном давлении.

8. Впервые показаны зависимости степени разложения углекислого газа и скоростей образования продуктов в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 с барботажем смеси углекислого газа и аргона, при атмосферном давлении.
9. Впервые показаны зависимости скоростей образования продуктов в разряде в водном растворе этанола от падающей мощности и концентрации этанола в растворе, при атмосферном давлении.
10. Впервые показаны зависимости скоростей образования продуктов в разряде в воде с барботажем метана, при атмосферном давлении.

Теоретическая значимость работы.

Впервые описан микроволновый разряд в жидкости на начальной стадии. Впервые экспериментально показано влияние ударной волны на пузырек с продуктами плазмохимических реакций. Впервые определены зависимости скоростей образования продуктов газовой фазы в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 с барботажем дополнительными газами, в разряде в водном растворе этанола и в воде с барботажем метана, при атмосферном давлении.

Практическая значимость работы.

1. Впервые экспериментально получена картина физических процессов на начальной стадии микроволнового разряда в жидкости.
2. Показана возможность применения микроволнового разряда для получения водорода на примере различных типов жидкостей и барботируемых газов.
3. Впервые получены температуры и динамика изменения температур частиц в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 с барботажем при атмосферном давлении.
4. Впервые показана перспективность использования микроволнового разряда в Нефрасе С2 80/120, при атмосферном давлении, для разложения углекислого газа с целью получения синтез газа.
5. Было выявлено, что основными газовыми продуктами разряда являются водород, ацетилен, оксид углерода, данные продукты широко используются в большом количестве в современных технологиях.

Полученные результаты принципиальны для конструирования технологических реакторов, использующих микроволновые разряды в жидкости.

Соответствие паспорту научной специальности.

Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.3.9 Физика плазмы.

П.4. – Диагностика плазмы.

П.10 – Взаимодействие плазмы с веществом в других агрегатных состояниях

П.12 – Плазмохимия и реакции в плазме.

Методология исследования.

Для решения поставленных задач проводились измерения различными оптическими и акустическими методами: разрешенные во времени спектры разряда, сигнал с фотодиода и микрофона, подключенные к осциллографу, снимки с высокоскоростной видеокамеры и 9-кадровой наносекундной видеокамеры. Вращательная и колебательная температуры молекулы C_2 определялись с использованием программы Spesair 3.0®. Для визуализации градиента плотности среды были построены оптические схемы на основе Шлирен метода и метода теневой съемки. Состав продуктов газовой фазы определяли на газовом хроматографе.

Положения, выносимые на защиту:

1. Микроволновый разряд в жидкостях представляет собой последовательность единичных разрядов (газовые пузыри с плазмой). Физико-химические характеристики, в частности, химический состав продуктов в единичном разряде практически не зависят от мощности. Увеличение мощности приводит к уменьшению времени существования единичного пузырька с плазмой, увеличению частоты образования разрядов и увеличению скорости наработки продуктов. Время существования единичного разряда в Нефресе C_2 80/120 равняется 1 мс при мощности 200 Вт и атмосферном давлении над жидкостью. При увеличении мощности в три раза, длительность единичного импульса уменьшается в 2,5 раза.
2. Микроволновый разряд в жидкости сопровождается возникновением ударной волны, которая отражаясь от стенок реактора возбуждает затухающие звуковые колебания с частотой, равной собственной частоте колебаний заполненной газом части реактора.
3. В начальный момент времени вращательная и колебательная температуры электронно-возбужденных состояний молекулы C_2 в разряде в Нефресе C_2 80/120 с барботажем аргона равны 3400 и 4100 К, а в разряде с барботажем гелия равны соответственно 3100 и 3700 К. Через 4-10 секунд с момента возникновения разряда наступает вращательно-колебательное равновесие.
4. При использовании микроволнового разряда для получения водорода из жидких углеводородов, воды и водных растворов этанола при барботировании различных газов (аргона, гелия, метана) скорость образования продуктов прямо пропорциональна мощности, а состав продуктов газовой фазы является слабо зависимой функцией от мощности. Наибольшее значение энерговклада на получение водорода (324 л/кВт*ч) получено в 72 % растворе этанола при подаваемой мощности 600 Вт.
5. При использовании микроволнового разряда в жидком углеводороде с барботажем смеси аргона и углекислого газа при атмосферном давлении степень разложения углекислого газа достигает 55 %, это превышает показатели, известные

для газовых разрядов. Скорость образования продуктов прямо пропорциональна подаваемой мощности и потоку углекислого газа.

Достоверность полученных результатов.

Достоверность результатов подтверждается тщательным анализом полученных результатов, а также сопоставлением с полученными в лаборатории плазмохимии и физикохимии импульсных процессов ИНХС РАН результатами математического моделирования. Полученные результаты там, где это возможно, сопоставлены с результатами других научных групп. Это позволяет считать полученные результаты полностью обоснованными и достоверными.

Публикации.

По материалам диссертации было опубликовано 10 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в RSCI [A1-A10] и Scopus [A4, A8]. 8 статей из них индексируется в Web of Science [A1-A3, A5-A7, A9, A10]. 12 тезисов в сборниках докладов на конференциях [A11-A22].

Апробация диссертации.

По материалам диссертации были сделаны доклады на научных семинарах ИНХС РАН и кафедры физической электроники физического факультета МГУ имени Л.В. Ломоносова. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях, в том числе на:

- Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород, 2022 – 2024);
- Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 2021-2024);
- International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (Минск, 2022)
- Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур» (Казань, 2022-2023)
- XIII Конференция «Современные средства диагностики плазмы и их применение» (Москва, 2022)
- Конференция по Физике Низкотемпературной Плазмы (Казань, 2023)
- Научная конференция ИНХС РАН, посвященная 90-летию юбилею Института (Москва, 2024)
- VIII международная конференция «Frontiers of nonlinear physics» (Москва — Кострома — Москва, 2024)

Личный вклад автора.

Все представленные в работе результаты экспериментов получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Автором лично проведены все опыты, обработаны и проанализированы полученные результаты экспериментов. Автор принимал непосредственное участие в постановке задачи, подготовке статей и докладов на конференциях. Определение температур по

спектрам с помощью программы Specair 3.0® выполнено автором полностью самостоятельно.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения, а также списка литературы. Объем диссертации составляет 124 страниц текста, содержащих 68 рисунков, 3 таблицы и библиографию из 114 ссылок.

Во **введении** показана актуальность работы, сформулированы ее цели и решаемые задачи, научная новизна и практическая ценность. Представлены положения, выносимые на защиту. Кратко изложено содержание диссертации по главам.

В первой главе представлен обзор литературы. Рассмотрены методы генерации микроволновых разрядов в жидкости, описаны характеристики микроволнового разряда в жидкости. Также приведены известные примеры применения микроволновых разрядов для получения полезных газофазных продуктов, синтеза твердых частиц, синтеза новых соединений в жидкости и разложении веществ в жидкостях под действием микроволнового излучения. В конце главы сформулированы выводы и постановка задач исследования.

Вторая глава содержит описание экспериментальной установки, методов исследования микроволнового разряда в жидкости и метода исследования газофазных продуктов.

В данной главе описываются используемые в работе конфигурации реакторов, методика проведения эксперимента, используемые в работе жидкости и барботируемые газы, методы исследования и их калибровка.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты оптического и акустического исследования микроволнового разряда в жидкости.

Приведены осциллограммы сигнала с фотодиода и микрофона, разрешенные во времени спектры, снимки с двух высокоскоростных камер, разрешенные во времени эмиссионные спектры. По полученным осциллограммам сигнала с фотодиода и снимкам с высокоскоростной камеры делается вывод о неравновесной, нестационарной природе разряда, который существует в виде последовательности пузырьков газа, естественным образом возникающих на конце электрода под действием микроволнового излучения, либо под действием барботажа дополнительными газами. С помощью осциллограмм сигнала с микрофона, фотографий с высокоскоростной камеры, методом теневой фотографии и фотографии Шлирен методом, исследуется влияние ударной волны на пузырек с газом после исчезновения разряда в ходе отрыва от кончика электрода. Приведены вращательная и колебательная температуры электронно-возбужденных состояний частиц в плазме, рассчитанные по разрешенным во времени спектрам, с помощью программы Specair 3.0®.

В четвертой главе в основном приведены примеры применения микроволнового разряда в жидкости для получения полезных газофазных продуктов.

Исследованы продукты микроволнового разряда в нефрасе с барботажем аргоном, гелием, смесью углекислого газа и аргона. Основными продуктами разряда в нефрасе с барботажем аргоном и гелием являются водород, ацетилен, этилен, этан и метан. Основными продуктами разряда в нефрасе с барботажем смеси углекислого газа и аргона являются водород, оксид углерода, углекислый газ, ацетилен. Были получены зависимости скоростей образования и концентраций этих продуктов на выходе из реактора от падающей мощности и потока газа на входе в реактор.

Исследованы продукты микроволнового разряда в водном растворе этанола. Основными продуктами разряда являются водород и оксид углерода. Основными продуктами разряда в воде с барботажем метана являются водород, оксид углерода, углекислый газ, метан. Были получены зависимости скоростей образования и концентраций этих продуктов на выходе из реактора от падающей мощности и потока газа на входе в реактор.

Приведена таблица наилучшими результатами по получению водорода, для сопоставления полученных результатов.

При объяснении полученных результатов используется физическая картина микроволнового разряда в жидкости, сформулированная в третьей главе.

В заключении обобщаются полученные результаты и формулируются выводы.

Глава 1. Обзор литературы

Разряды в жидкостях вызывают значительный интерес среди исследователей и являются одним из приоритетных направлений изучения физики газоразрядных процессов и низкотемпературной плазмы [1–5]. Основная причина этого кроется в потенциальной возможности использования таких разрядов для решения экологических проблем. Кроме того, разряды в жидкостях применяются для синтеза различных газовых и твердых продуктов.

На сегодняшний день для генерации плазмы в жидкостях используются различные типы разрядов, однако наименее исследованными остаются микроволновые разряды. Публикации на эту тему начали появляться только в начале 2000-х годов и включают лишь несколько десятков статей (особенно это касается исследований разрядов в жидких органических соединениях), что значительно уступает количеству публикаций по другим видам разрядов. Современное состояние исследований в данной области подробно освещено в обзорной статье [23].

Важно отметить, что, хотя речь идет о микроволновых разрядах в жидкости, на практике плазма образуется в газовом пузырьке, находящемся внутри жидкости. Диаметр этого пузырька обычно составляет несколько миллиметров. Существует несколько способов образования таких пузырьков: (а) испарение жидкости вблизи антенны, нагреваемой микроволновым полем, (б) введение в жидкость дополнительного газа, чаще всего аргона, (в) воздействие ультразвуковых волн. Поверхность пузырьков находится в непосредственной близости от зоны высокотемпературной плазмы, что способствует быстрому поступлению испаряемых молекул жидкостей внутрь пузырька. Этот пузырек можно рассматривать как своеобразный мини-плазмохимический реактор, в котором благодаря интенсивному поступлению молекул создаются высокие концентрации активных частиц, таких как атомы, радикалы и заряженные частицы. Это обуславливает высокую эффективность физико-химических процессов внутри пузырька, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости образования различных продуктов.

Также важно подчеркнуть инициирование физико-химических процессов в жидкости под воздействием активных частиц плазмы, поступающих из пузырьков. Это явление перспективно, например, для очистки воды от загрязняющих веществ.

Микроволновая плазма является объектом особого научного интереса, так как обладает такими характеристиками, как неравновесность, неоднородность и наличие значительных пространственных градиентов параметров. Как правило, эта плазма нестационарна и находится в постоянном взаимодействии с жидкостью, окружением которой она ограничена, осуществляя обмен энергией и частицами. Причем может реализовываться сразу несколько подходов. Как очистка сточных вод

от органических загрязнений за счет их разложения, так и очистка от катионов тяжелых металлов с образованием их нерастворимых соединений, такие соединения в последующем могут изолироваться и использоваться в различных технологических применениях.

Если плазма создается с использованием металлических антенн, это может привести к эрозии последних. Для уменьшения данного явления применяются различные подходы, такие как использование тугоплавких металлов или покрытие антенн термостойкими диэлектрическими материалами [13].

Разряды в жидкостях могут генерироваться как при пониженных давлениях, задаваемых давлением над жидкостью, так и при атмосферном давлении. Микроволновые разряды в жидкостях использовались для обработки различных жидкостей, таких как вода, водные растворы с примесями и органические жидкости. Как правило, для генерации плазмы применяются микроволновые генераторы с рабочей частотой 2,45 ГГц.

Следует отметить, что без принятия специальных мер микроволновые разряды в углеродсодержащих жидкостях склонны к нестационарности. Это объясняется тем, что в процессе существования разряда образуются твердые углеродсодержащие частицы, которые распределяются по объему жидкости за счет конвективных потоков, поглощая микроволновое излучение и вызывая срыв разряда. Для устранения этой проблемы необходимо организовать циркуляцию жидкости с одновременной очисткой ее от твердых частиц, что особенно важно при разработке технологических процессов.

Электрические разряды в жидкостях представляют собой крайне сложный объект для исследования. Применение контактных методов диагностики ограничено, так как плазма находится в микроволновое поле, а введение в нее посторонних объектов искажает как само поле, так и параметры плазмы. Кроме того, микроволновое поле может повредить диагностическую аппаратуру. В связи с этим, основным методом для изучения параметров плазмы остается оптическая диагностика. Большинство работ, цитируемых в обзорных исследованиях, основываются на данных эмиссионной спектроскопии, позволяющей измерять температуры возбуждения частиц плазмы и газа.

Моделирование предоставляет дополнительные возможности для изучения параметров разрядов, хотя оно и весьма сложно, учитывая нестационарность плазмы и постоянный обмен энергией с окружающей жидкостью. Большая часть работ по моделированию сосредоточена на расчетах микроволновых полей в разрядной системе. Описания результатов нуль-, одно- и двумерного моделирования процессов в плазме можно найти, например, в [24–28].

§ 1.1 Методы генерации плазмы

Концепция создания микроволнового разряда в жидкостях в значительной степени схожа с подходами, применяемыми для формирования разрядов в газах. Согласно описанию в [29], установка для этих целей включает несколько ключевых компонентов: микроволновый генератор, чаще всего магнетроны с рабочей частотой 2,45 ГГц и мощностью до нескольких киловатт. Генераторы могут функционировать как в непрерывном, так и в импульсном режимах. Для защиты генератора от отраженной мощности используется циркулятор, а для контроля работы — приборы, измеряющие падающую и отраженную мощности. Кроме того, в системе задействованы согласующие устройства, разрядные камеры, системы подачи газов и отбора проб выходящих газов, а также системы откачки. Разряды в жидкостях могут создаваться в широком диапазоне давлений — от примерно 5 кПа до атмосферного уровня. Давление в зоне плазмы регулируется системой откачки, которая расположена над поверхностью жидкости, и отличается от давления над жидкостью на величину, соответствующую давлению столба жидкости над областью разряда.

Одним из наиболее значимых элементов установки является устройство, которое осуществляет ввод микроволновой энергии в разрядную камеру и обеспечивает достаточную напряженность электромагнитного поля для запуска и поддержания разряда в жидкой среде. Для этой цели используются различные антенные системы, такие как штыревые и щелевые антенны. Важно отметить, что разряд формируется не непосредственно в жидкости, а в газовом пузырьке или на его границе, который создается внутри жидкости различными способами. Одним из основных методов является испарение жидкости вблизи антенны, вызванное нагревом антенны и окружающей среды за счет воздействия микроволнового поля. Альтернативный способ образования пузырей включает искусственное барботирование газа или использование акустических колебаний.

Для создания микроволновых разрядов в жидких диэлектриках применяются различные методики с использованием специальных микроволново-плазменных аппликаторов, которые обеспечивают достаточную напряженность микроволнового поля в пределах газового пузыря для генерации разряда. Существует четыре основных типа разрядных устройств, описанных в литературе [22]. Первый тип подразумевает использование четвертьволновых металлических антенн (рис. 1.1 а), на конце которых инициализируется разряд в газовом пузырьке. Второй тип использует щелевые антенны (рис. 1.1 б), вблизи которых происходит формирование пузырьков через подачу дополнительного газа (многопузырьковая система). Третьим методом является коаксиальный ввод микроволновой энергии в жидкость, при котором разряд иницируется на конце центрального проводника

коаксиальной линии (рис. 1.1 в). Четвертый и более сложный метод предполагает одновременное воздействие на жидкость как микроволновым излучением, так и ультразвуковыми волнами.

Таким образом, каждая из методик, используемых для создания микроволновых разрядов в жидкостях, имеет свои особенности и технические решения, направленные на достижение оптимальных условий для устойчивого поддержания разряда и эффективного взаимодействия с жидкой средой.

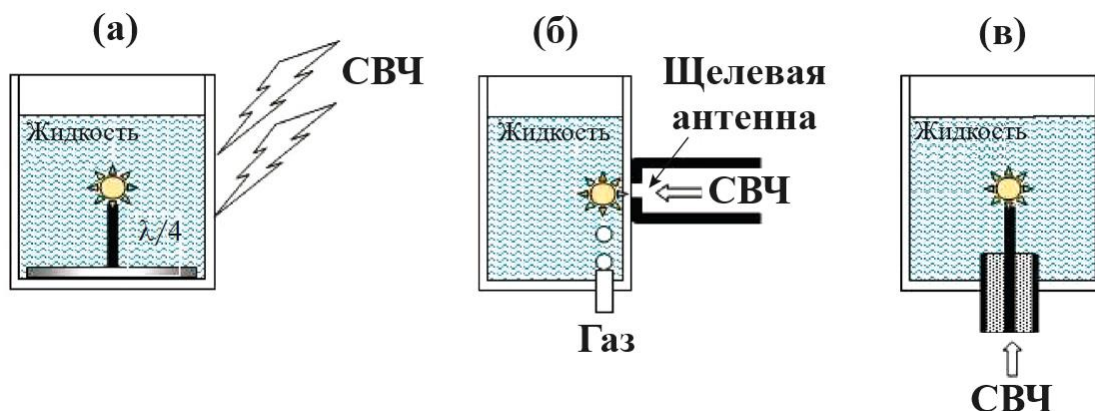


Рис. 1.1 Схематическое изображение различных типов микроволновых разрядов в жидкостях: (а) разряд на основе четвертьволновой антенны, (б) разряд с использованием щелевой антенны, (в) разряд с коаксиальным вводом энергии [22].

§ 1.1.1 Генерация плазмы с использованием штыревых антенн

Простейший способ генерации микроволновой плазмы в жидкостях основан на применении штыревой антенны, установленной на металлическом основании. Длина антенны должна составлять четверть длины волны микроволнового излучения в жидкости, что можно выразить формулой: $\lambda = c/f\sqrt{\epsilon}$, где λ – длина волны, c – скорость света в вакууме, f – частота, ϵ – диэлектрическая постоянная жидкости. Для большинства неполярных жидких углеводородов ϵ имеет значение около 2.0, что определяет длину антенны порядка 20 мм. Это означает, что длина антенны остаётся практически постоянной для большинства неполярных углеводородов, делая метод универсальным для их применения. Дополнительно, тангенс потерь для таких углеводородов составляет порядка 10^{-4} , что минимизирует потери энергии микроволнового излучения при нагреве. Благодаря этим характеристикам энергия эффективно передаётся через жидкость.

Следует отметить, что неполярные углеводороды прозрачны в видимом спектре, что значительно упрощает проведение оптических исследований. Однако в разряде в жидкости могут образовываться твёрдые частицы, что снижает прозрачность среды и может повлиять на качество измерений.

В полярных жидкостях ситуация иная — их тангенс потерь выше, и диэлектрические свойства могут существенно изменяться в зависимости от температуры, что требует учёта этих факторов при настройке установки. Толщина штыревой антенны обычно составляет 1-2 мм, и с уменьшением её диаметра напряжённость микроволнового поля возрастает, что позволяет снизить необходимую мощность для инициации разряда.

Данный метод генерации плазмы успешно реализован и представлен в ряде работ [17, 20, 30, 31, 32]. Экспериментальная установка показана на рисунке 1.2. Эта установка включает трубопроводы для удаления газов, размещённые в верхней части реактора, и по своей конструкции напоминает коммерческую микроволновую печь. Магнетрон, установленный на правой стороне установки, излучает микроволны с частотой 2,45 ГГц внутрь реактора. Эти микроволны поглощаются штыревыми антеннами, расположенными внутри реактора, на концах которых образуется плазма. Для предотвращения потерь микроволновой энергии на элементах установки, таких как реакторный сосуд и платформа, используются термостойкий газ и силиконовая резина. В процессе работы установки потребляемая энергия составила 1260 Вт, из которых 750 Вт — это мощность микроволн.

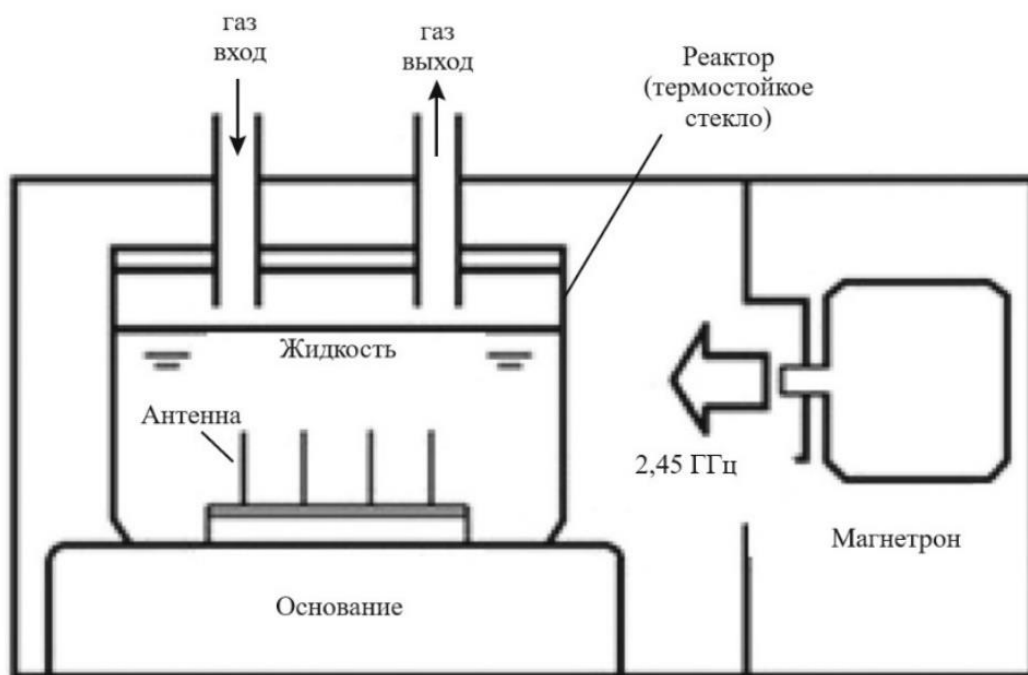


Рис. 1.2 Реактор на основе микроволновой печи со штыревыми антеннами [17].

На рисунке 1.3 показана схема медной пластины с установленными на ней антеннами. В этой системе используется медная пластина, на которой закреплены семь антенн. Одна антенна диаметром 1,5 мм установлена в центре пластины, а

шесть других расположены равномерно по кругу с расстоянием между ними, равным четверти длины волны микроволн в жидкости. Длина каждой антенны составляет 21 мм, что соответствует четверти длины микроволновой волны с учётом диэлектрической константы жидкости, например, для н-додекана $\varepsilon = 2,01$. Такая конфигурация обеспечивает максимальную напряжённость электрического поля на концах антенн. Чтобы предотвратить повреждение реакторного сосуда от нагрева при генерации плазмы, узел антенн закреплён на тефлоновом основании.

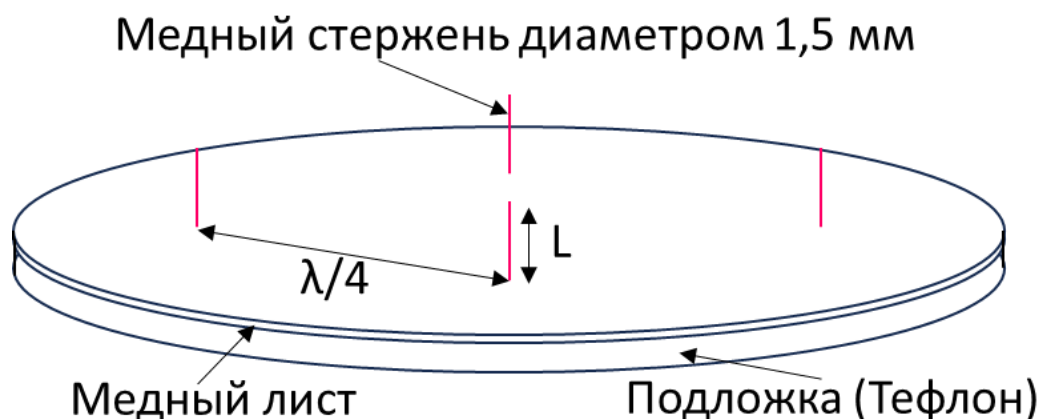


Рис. 1.3 Медная пластина с антеннами [17].

Когда конец антенны погружается в жидкость, плазма формируется внутри пузырьков, образующихся в жидкости. Однако если уровень жидкости падает в процессе разложения, антенна может выйти на поверхность, и плазма начнёт формироваться в газовой фазе над жидкостью. Поэтому в процессе эксперимента антенна должна оставаться полностью погружённой в жидкость. В системе также предусмотрена возможность искусственного формирования пузырьков путём подачи газа через канал в антенне [20, 31, 32], что продемонстрировано на рисунке 1.2. Кроме того, возможность использования антенн для возбуждения разряда в виде разорванного кольца исследована в работе [33].

Следует учесть, что при разложении углеводородов в жидкости образуются углеродсодержащие твёрдые частицы, которые поглощают микроволновую энергию и приводят к гашению разряда. К недостаткам системы можно отнести эрозию и деформацию антенн из-за разряда, что может изменять их длину и форму, а также загрязнять жидкость продуктами эрозии. Однако, если в ходе плазмохимических процессов требуется получать легированные металлами твёрдые вещества, этот эффект можно использовать для создания материалов с особыми свойствами путём подбора соответствующего материала антенны.

Моделирование электродинамических характеристик данной системы, в том числе с тремя магнетронами, выполнено в работах [20, 31]. Полученный газ собирается методом водяного замещения через трубку, соединённую с реактором, что позволяет контролировать и анализировать состав газообразных продуктов.

§ 1.1.2 Генерация плазмы с помощью коаксиально-волноводных переходов

В отличие от предыдущих систем, где энергия передаётся через диэлектрическую среду, устройства, использующие коаксиально-волноводные переходы, обеспечивают подвод энергии к антенне непосредственно через коаксиальную линию. В таких установках разряд инициируется вблизи центрального проводника, который выступает за пределы коаксиальной линии и выполняет функцию микроволновой антенны. Эффективность данной антенны и передача энергии зависят от диэлектрических свойств жидкости, что делает важным выбор жидкой среды для оптимальной работы системы. Эти системы схожи с микроволновыми плазменными горелками, однако в них энергия вводится не в газовую фазу, а непосредственно в жидкость, что существенно влияет на динамику плазмообразования. Пример такой системы представлен на рисунке 1.4.

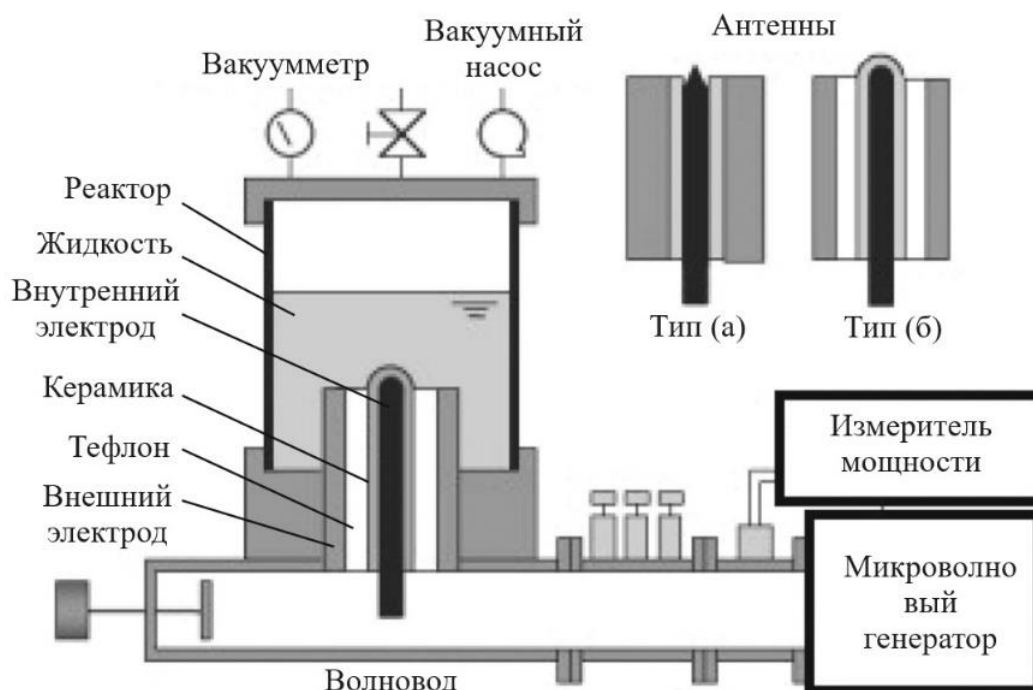


Рис. 1.4 Экспериментальная установка для получения микроволнового разряда в жидкостях на основе коаксиальной линии и примеры центральных электродов [13].

Эта система включает реакционный объём, обычно выполненный из металла, узел ввода антенны, а также систему подачи и откачки газов. Поскольку микроволновые генераторы зачастую имеют волноводный выход, для сопряжения используется волноводно-коаксиальный переход. Важным аспектом в такой системе является место возникновения разряда на антенне. Исследования, проведённые в [31], показали, что в жидкостях с низкими потерями (например, неполярные углеводороды) разряд всегда возникает на конце антенны, независимо от её длины. В жидкостях с высокими потерями (например, вода) разряд

инициируется в месте ввода антенны в камеру, так как из-за высокого поглощения микроволновая энергия не достигает конца антенны. В точке ввода антенны также происходит локальный нагрев жидкости, её испарение, образование газового пузыря и инициирование разряда. Эта работа также изучает влияние формы и длины антенны на мощность, необходимую для зажигания разряда.

Подобно штыревым антеннам, разряд в коаксиальных системах вызывает эрозию электрода и загрязнение рабочей среды продуктами разрушения. Частично эта проблема решается путём создания на поверхности антенны тонкого высокотемпературного диэлектрического слоя, как это предложено в [13]. На рисунке 1.5 показаны спектры излучения разряда в воде при давлении 10 кПа и различных мощностях с использованием медного центрального проводника. По мере увеличения мощности в спектрах появляются линии меди наряду с характерными для водной плазмы линиями и полосами излучения. Увеличение мощности также сопровождается ростом температуры поверхности электрода — от 600°C (а) до 900°C (г). Длинноволновый континуум в спектре связан с нагревом антенны. Покрытие антенны оксидом алюминия устраняет линии меди в спектре (Рис. 1.5д). При высоких мощностях возможно разрушение тefлонового изолятора коаксиальной линии.

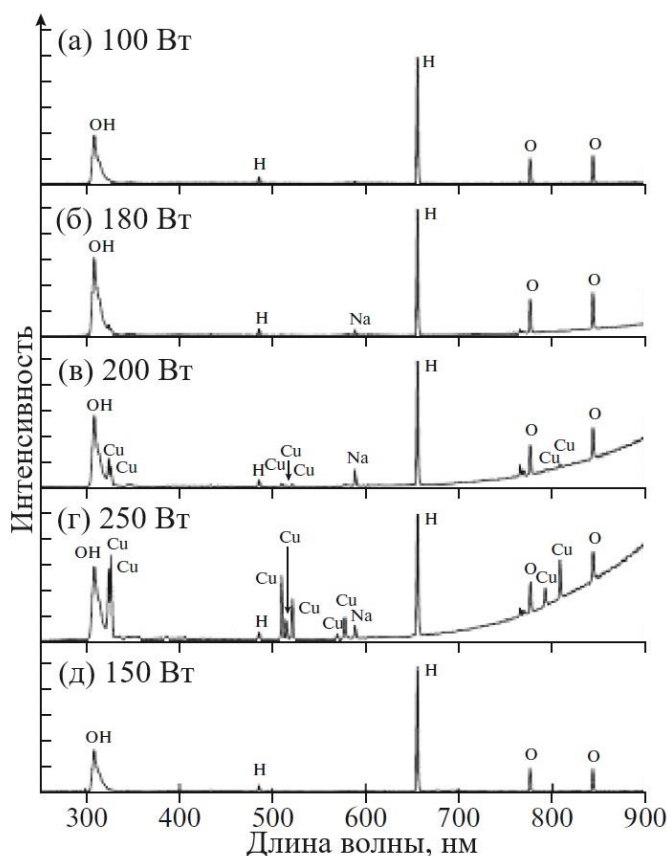


Рис.1.5 Спектры излучения разряда в воде при давлении 10 кПа [10]: а, б, в, г — металлический электрод, д — покрытый электрод

Исследования также показывают, что при осаждении плёнок аморфного углерода в этаноле с использованием покрытого электрода в осаждённой плёнке не наблюдаются следы меди, в отличие от случая с непокрытым электродом. Для минимизации эрозии электрода возможно использование тугоплавких металлов, таких как вольфрам, что продемонстрировано в работе [19].

Кроме того, в ряде исследований [6, 13] выполнено моделирование электродинамических характеристик таких разрядных систем, что позволяет глубже понять процессы взаимодействия микроволнового поля с плазмой и оптимизировать параметры системы для различных жидкостей и условий.

§ 1.1.3 Генерация плазмы с использованием щелевых антенн

Системы, использующие щелевые антенны для генерации плазмы, не сталкиваются с проблемами износа антенн, которые характерны для других типов антенн [10 – 12]. Однако, если такая проблема всё же возникает, её можно минимизировать применением диэлектрических покрытий. В одном из исследований [11] использовалась щелевая антенна, представляющая собой щель в металлической пластине длиной 56 мм и шириной 1 мм. Схема данного устройства представлена на рисунке 1.6. При использовании щелевых антенн жидкость вблизи щели нагревается, испаряется, и плазма образуется в сформировавшихся пузырях. Примечательно, что при этом генерируется множество пузырей одновременно, что значительно влияет на процесс.

В экспериментах, проведённых в воде с добавлением примесей при давлении около 5 кПа (давление насыщения воды) и пиковой мощности менее 3 кВт, отмечено, что образование пузырей приводит к нестабильной работе устройства и снижению эффективности передачи энергии в разряд. Моделирование и экспериментальные данные показали, что для устранения этой проблемы можно использовать специальный элемент для контроля образования пузырей, например, кварцевую пластину с отверстиями, установленную вблизи антенны (Рис. 1.5 б). Эффективность применения таких решений продемонстрирована на примере разложения метиленовой сини. Введение пластины увеличило эффективность разложения метиленовой сини в десять раз, а использование трёх щелевых антенн — в двадцать раз.

Особое внимание уделяется условиям, при которых образуются газовые пузыри. При давлениях, превышающих давление насыщения паров жидкости, газовые пузыри не формируются, что делает невозможным инициирование разряда. Однако при искусственном создании пузырей у антенны с помощью подачи газов, таких как аргон, гелий или воздух, в зону дна реактора, разряд можно инициировать при более высоких значениях давления, вплоть до атмосферного [10] (Рис. 1.7).

В работе [7] исследовано влияние различных параметров, таких как pH раствора, давление, проводимость воды, температура и размеры пузырей над внутренним электродом, на согласование реактора с водой и микроволновым генератором (изменение коэффициента стоячей волны напряженности). Установлено, что согласование системы значительно зависит от температуры, так как диэлектрические свойства воды изменяются с изменением температуры, что требует особого внимания при настройке оборудования для работы в условиях изменения тепловых характеристик среды.

Таким образом, использование щелевых антенн в микроволновых разрядных системах представляет собой эффективное решение, однако для оптимальной работы системы требуется контроль образования пузырей, а также учёт температурных и диэлектрических свойств жидкости, что позволяет значительно повысить эффективность плазменных процессов и их стабильность.

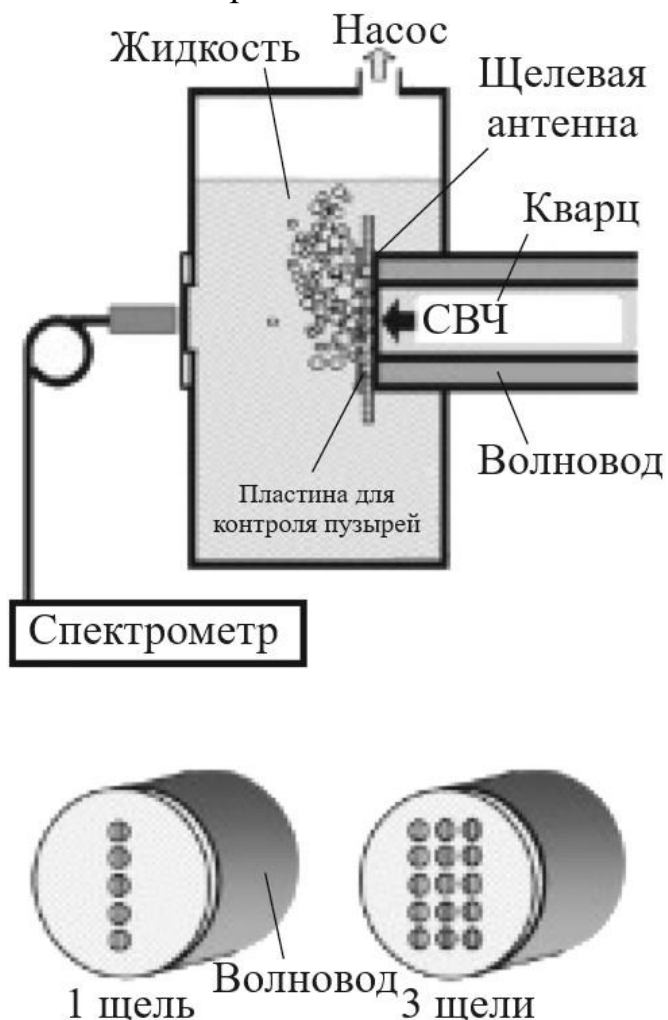


Рис.1.6 Генерация плазмы в жидкости с помощью щелевых антенн [11]

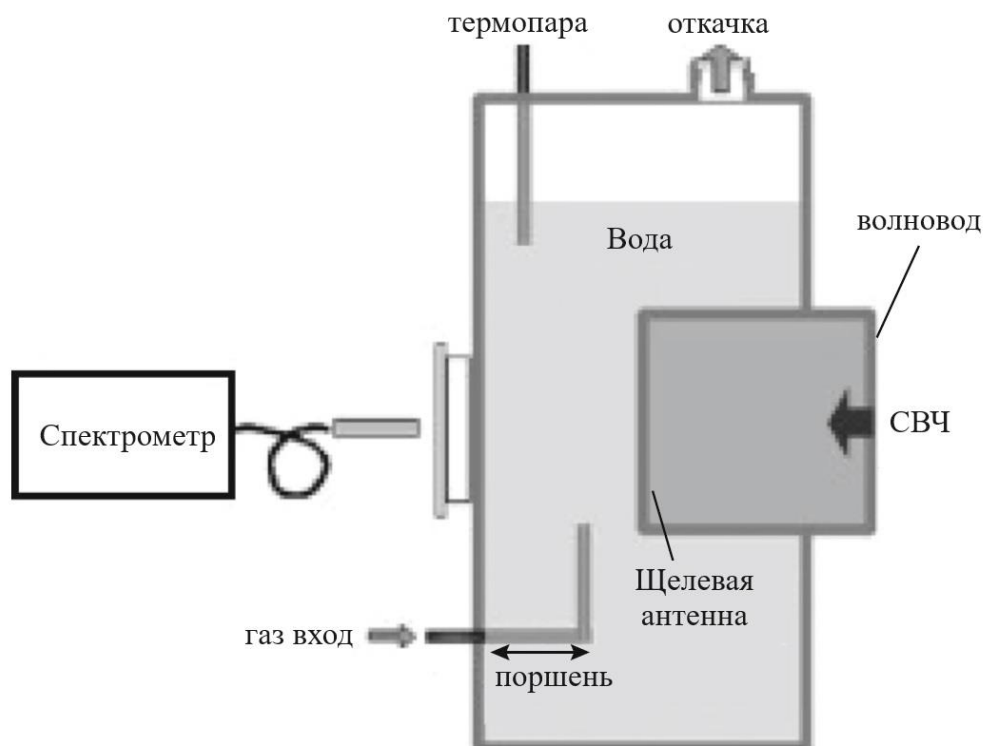


Рис.1.7 Генерация плазмы в жидкости при искусственном создании пузырей [10]

§ 1.1.4 Генерация плазмы в жидкости при одновременном воздействии акустических волн и микроволнового излучения

В данном методе плазма в жидкости создаётся при одновременном воздействии акустических колебаний и микроволнового излучения. Акустические колебания, имеющие частоту 24,5 кГц и мощность 10-30 Вт, используются для формирования пузырей в жидкости. После этого с помощью микроволнового излучения с частотой 2,45 ГГц и мощностью 50-200 Вт генерируется плазма. Данная система, известная как «соноплазма», отличается от феномена «сонолюминесценции» тем, что обеспечивает непрерывное излучение за счёт поглощения микроволновой энергии, а не кратковременные всплески света, возникающие при схлопывании пузырей. В то время как сонолюминесценция характеризуется кратковременными вспышками излучения в момент коллапса пузырей, соноплазма поддерживает стабильный световой поток.

Формирование пузырьков в этой системе происходит на конце ультразвуковой антенны. Микроволновое излучение подаётся через антенну или электрод, расположенный в нижней части камеры. Для достижения максимальной эффективности система спроектирована таким образом, что длина коаксиального кабеля обеспечивает наибольшую напряжённость электрического поля на конце

центрального проводника. Схематическая диаграмма данной установки приведена на рисунке 1.8.

После зажигания плазмы её существование продолжается даже после отключения источника ультразвуковых колебаний, пока работает микроволновой источник. В дополнение к этому в область над поверхностью жидкости может подаваться дополнительный газ, что позволяет регулировать условия внутри системы. Давление в этой зоне варьируется от 1 до 100 гПа.

Таким образом, использование сочетания акустических волн и микроволнового излучения в системе «соноплазма» позволяет не только эффективно генерировать плазму в жидкостях, но и поддерживать её стабильное существование. Эта технология открывает новые возможности для применения в различных областях науки и техники, где требуется управление высокоэнергетическими процессами в жидких средах.

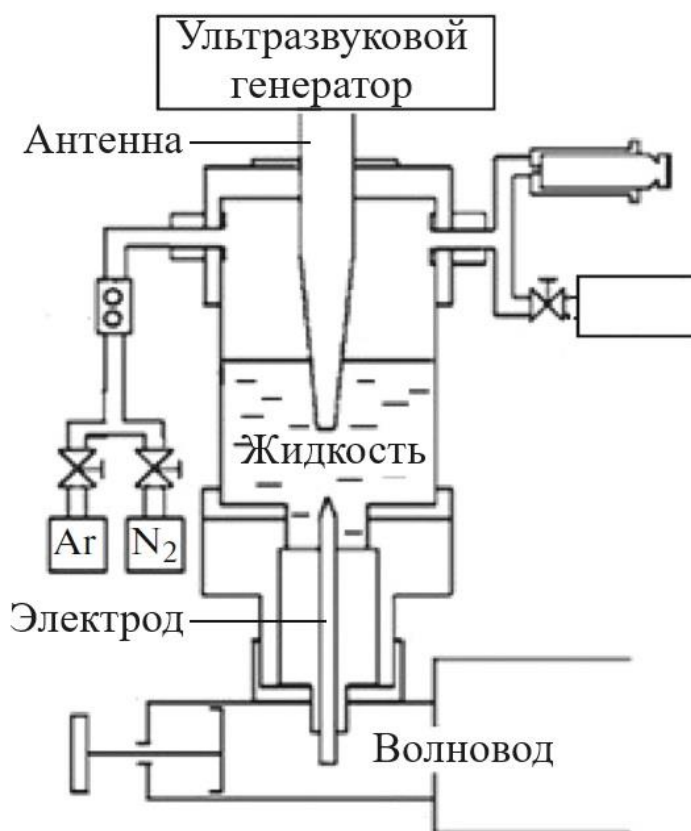


Рис.1.8 Генерация плазмы в жидкости с помощью воздействия акустических волн и волн микроволнового диапазона [15]

§ 1.2 Параметры микроволнового разряда в жидкостях

Изучение плазмы, образующейся в газовых пузырях, находящихся в жидкостях, представляет собой чрезвычайно сложную научную задачу. Основным методом для получения данных о таких плазмах является эмиссионная

спектроскопия, однако интерпретация спектров требует применения теоретических моделей, которые ещё недостаточно развиты. По этой причине имеющиеся экспериментальные данные о параметрах плазмы ограничены и в основном содержат феноменологическую информацию о светоизлучающих частицах. Помимо этого, исследуются газовые фазы, например состав отработанных газов, а также твёрдые продукты плазмохимических реакций, включая их состав и структуру.

В работах [34, 35] изучены спектры излучения разряда в жидких углеводородах (например, н-гептане, изооктане, декане и гексадекане) при воздействии штыревой антенны мощностью 500 Вт и атмосферном давлении над жидкостью. В исследованиях [26, 34] проведено двумерное моделирование микроволнового разряда в н-гептане, также при атмосферном давлении. Выявлено, что процессы, вызванные электронным ударом, как диссоциация и возбуждение, оказываются значимыми только в течение около 10^{-3} с. На более долгих временных отрезках преобладают термические процессы. Важно, что спектры записывались с временной задержкой от момента зажигания разряда, что сводило влияние начальных процессов на спектр к минимуму. Результаты показали неоднородность плазмы, а температура газа на поверхности пузырька ограничена температурой испарения жидкости.

В исследовании [19] представлены спектры излучения плазмы в растворах этанола и метанола при давлении 3 кПа (рис. 1.9), а также масс-спектры газовых продуктов (рис. 1.10). В спектрах помимо продуктов плазмохимических реакций в воде содержатся полосы Свана C_2 и CH . Масс-спектры показывают присутствие испарённого этанола, метанола и воды наряду с продуктами плазменных реакций.

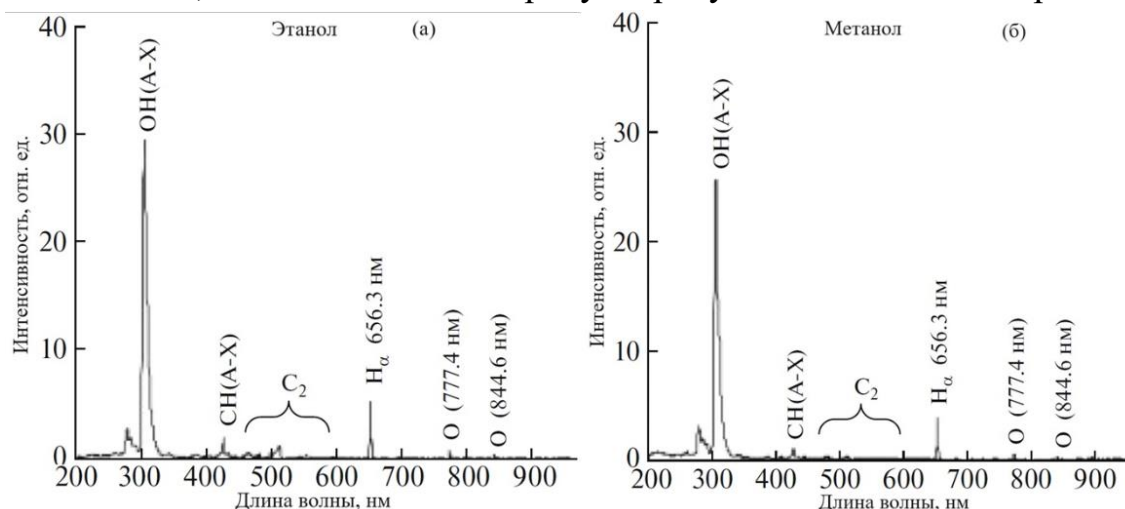


Рис. 1.9 Спектры излучения разряда в растворах этанола (а) и метанола (б) при давлении 3 кПа [19].

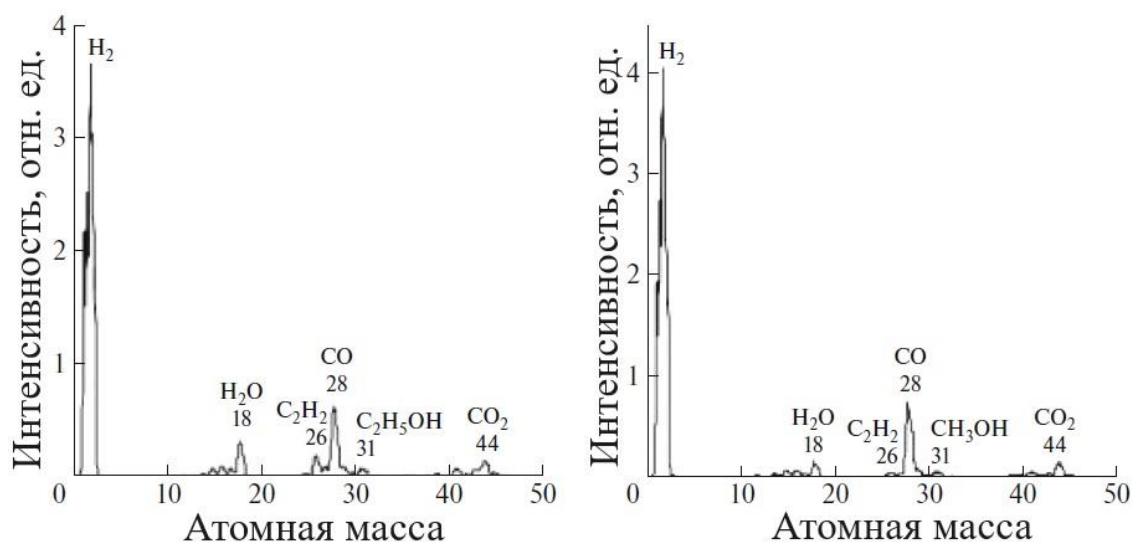


Рис. 1.10 Масс-спектры газофазных продуктов разряда в растворах этанола (а) и метанола (б) при давлении 3 кПа [19].

Исследование [10] представило спектры излучения разряда в воде при давлении 5 кПа и импульсной мощности 700 Вт (рис. 1.11). Для поддержания разряда при больших давлениях добавляли инертные газы, такие как аргон, гелий и воздух с расходом 7.0 л/мин. В спектре с использованием аргона наблюдались линии его излучения, однако для гелия излучения не фиксировались, что связано с высоким потенциалом возбуждения гелиевых состояний. При добавлении воздуха наблюдались интенсивные полосы второй положительной системы азота и перекрывающиеся с ними полосы излучения радикала ОН.

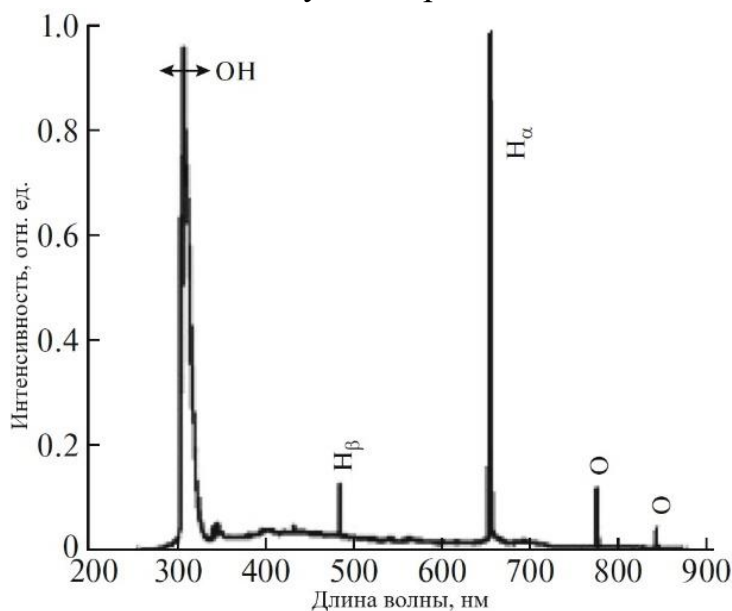


Рис. 1.11 Спектр излучения плазмы в воде при давлении 5 кПа и импульсной мощности 700 Вт [10].

В ряде работ [14, 15, 34, 36] исследованы спектры плазмы, полученной в жидком н-додекане при совместном воздействии ультразвука и микроволнового

излучения при давлениях от 1 до 20 ГПа. В спектрах отмечаются линии H_α , H_β , полосы Свана и широкополосный континуум, особенно выраженный в случае бензола по сравнению с н-додеканом (рис. 1.12). Этот континуум связывается с излучением углеродсодержащих твёрдых частиц. Температура электронов и газа, определённая по интенсивностям H_α и H_β , составляла около 5000 К и не изменялась при варьировании интенсивности ультразвука или давления. Отключение ультразвука не влияло на температуру, но уменьшало интенсивность линий излучения.

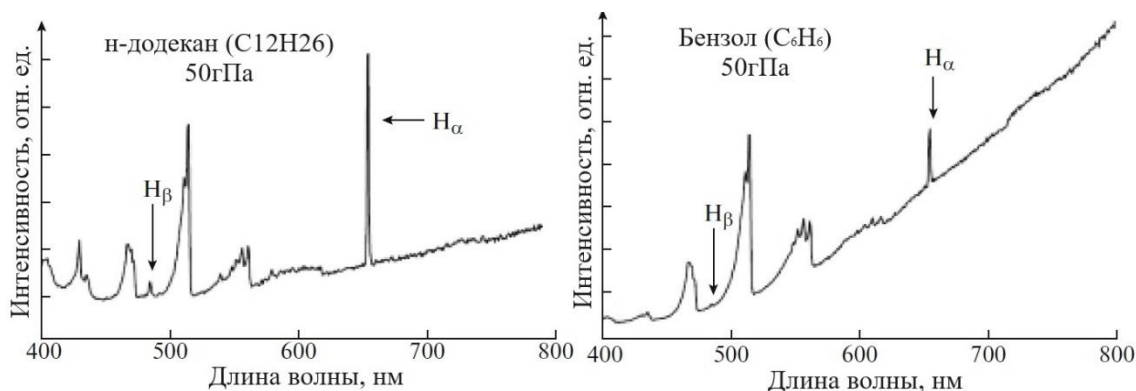


Рис. 1.12 Спектры излучения "соноплазмы" в н-додекане (а) и бензоле при давлении 50 ГПа (б) [36].

Проведено исследование параметров плазмы, формируемой при ВЧ (27.13 МГц) и микроволновом (2.45 ГГц) разрядах в воде при давлениях от 10 до 101.3 кПа. Разряды инициировались с помощью вольфрамовой антенны, в спектрах наблюдались линии H_α , H_β , кислорода и полосы ОН. Температура, вычисленная по линиям H_α и H_β , варьировалась от 3000 до 4000 К для микроволнового разряда и от 4000 до 5000 К для ВЧ разряда. С увеличением давления и мощности спектр формировал континуум, который связывается с тепловым излучением от электрода. Ширина линии H_β позволила оценить концентрацию электронов около $6 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при давлении 60 кПа.

Экспериментальные данные по микроволновой плазме в жидкостях в основном имеют феноменологический характер. Для более детального анализа параметров плазмы необходимо моделирование. В работе [25] предложена модель сферической плазмы, создаваемой в электромагнитном поле (2,45 ГГц) в воде. Исследованы два сценария, зависящие от соотношения размеров шара и глубины скин-слоя. В первом сценарии, когда размер шара меньше скин-слоя, анализируются уравнения, описывающие баланс энергии и концентрации электронов, что указывает на неравновесное состояние плазмы. Во втором сценарии плазма рассматривается как равновесная с изотермическим ядром, при этом энергия поглощается в области, близкой к центру сферы.

В первом сценарии поле принимается однородным по радиусу, учитываются уравнения баланса энергии с теплопроводностью тяжелой компоненты и электронного газа, уравнение баланса числа электронов с учетом амбиполярной диффузии, одноразовой ионизации и излучательной рекомбинации. Плазма предполагается квазинейтральной. Система уравнений дополняется граничными условиями: в центре шара производные по температуре электронов, газовой температуре и концентрации электронов равны нулю, на границе жидкости концентрация электронов и градиент температуры равны нулю, а температура газа равна температуре кипения воды. Дополнительно вводится условие стационарности, которое определяет радиус плазмы в зависимости от напряженности электрического поля. В этом случае плазма оказывается неравновесной, с температурой электронов, превышающей температуру тяжелой компоненты, причем это различие уменьшается с увеличением диаметра шара.

Во втором сценарии предполагается равновесное состояние плазмы. Применяются уравнения Максвелла в квазистатическом приближении, уравнение баланса энергии, степень ионизации рассчитывается по формуле Саха. Граничные условия включают нулевые градиенты температуры и поля в центре, температура газа на границе равна температуре кипения воды, а поле задано. Дополнительное условие стационарности позволяет определить радиус плазмы для каждого значения напряженности электрического поля. В этом случае плазма имеет изотермическое ядро, и энергия поля поглощается в узкой области вокруг центра сферы.

В исследовании [35] рассматривается моделирование плазменных образований в потоке воды. В работах [26, 27] используется двумерная осесимметричная нестационарная модель для описания формирования пузыря и плазмы в микроволновом разряде в жидком н-гептане при коаксиальном вводе энергии в реактор при атмосферном давлении. Модель учитывает систему уравнений Навье-Стокса для двухфазного дозвукового потока несжимаемой жидкости и сжимаемого газа, уравнения Максвелла для микроволнового поля, уравнение теплопроводности, уравнение Больцмана для свободных электронов плазмы, уравнение Кана-Хилларда для описания переходной области «жидкость-газ», а также уравнение баланса концентрации электронов и брутто уравнения для термического разложения н-гептана. Использовано приближение квазинейтральной плазмы. Расчеты позволили проследить эволюцию разряда. Вначале внутри каверны на антенне формируется небольшой пузырек перегретого газа. Дальнейшее развитие процесса сильно зависит от входной микроволновой мощности; возможны режимы, при которых пузырек исчезает, увеличивается в размере или переходит в столб перегретого пара. В определенном диапазоне мощностей наблюдается периодическое образование пузырей и их всплывание.

Плазма присутствует только в непосредственной близости от центрального электрода. При всплывании пузыря плазма внутри него отсутствует, так как напряженность поля резко уменьшается при удалении от антенны. Температура вблизи центрального электрода, вызванная поглощением микроволновой энергии и эндотермической реакцией разложения гептана, составляет около 1300 К, что соответствует экспериментальным данным [20]. По мере всплывания пузырь быстро остывает из-за испарения кипящей жидкости, и его температура приближается к температуре кипения. Электронный удар определяет кинетику процессов только на начальном этапе разряда, при этом максимальная концентрация электронов достигает $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

В работе [28] представлены результаты двумерного моделирования микроволновой (2.45 ГГц) плазмы в семи сферических областях в аргоне при атмосферном давлении, размещенных в жидкой среде с диэлектрической проницаемостью около 3, что может интерпретироваться как углеводородное топливо. Нестационарная модель включает уравнения для плазмы и нейтральных частиц, уравнения Максвелла, уравнение баланса энергии электронов и уравнение Пуассона. Диаметр каждой сферической области составляет 2 мм. В расчете кинетики плазмы учитываются ионы Ar^+ , Ar^{2+} , атомы в основном и возбужденном состояниях, а также димер Ar_2^{2+} . Углеводородные частицы в расчетах не учитываются. Сферические области считаются неподвижными относительно жидкости. Показано, что высокие концентрации плотности плазмы метастабильных атомов аргона ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) достигаются у границы «плазма-жидкость», что важно для технологических процессов риформинга углеводородных топлив.

В работе [37] на основе моделирования показано, что использование микроволн для возбуждения плазмы в жидкостях требует меньшего количества энергии по сравнению с высоковольтными импульсами и одновременно позволяет создавать более однородную и плотную плазму с большей концентрацией активных частиц.

§ 1.3 Продукты газовой фазы при микроволновых разрядах в жидкостях

Одной из важных задач, которые можно решить с помощью микроволновых разрядов в органических жидкостях, является производство водорода. Поскольку эффективность таких разрядов высока, они могут конкурировать с традиционными газофазными процессами.

В исследовании [15] изучалась возможность получения водорода из н-додекана ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$), бензола (C_6H_6), коммерчески доступного растительного масла, моторного масла, использованного растительного и моторного масла. Плазма генерировалась в жидкостях с помощью микроволновой антенны в присутствии ультразвукового

воздействия (24,5 кГц, 10–40 Вт). Ультразвуковой излучатель использовался для создания кавитационных пузырьков. Давление газа в реакторе составляло 0,1–25 кПа. Генерируемые газы отбирались из объема над поверхностью жидкости и анализировались методом ГХ-МС. Микроволновый разряд сохранялся после прекращения воздействия ультразвукового излучения и спонтанно исчезал через 60 секунд. Изучено два режима: с совместным воздействием микроволнового и ультразвукового излучений, а также с выключением ультразвука после зажигания разряда. Температура возбуждения определялась по отношению интенсивностей излучения линий H_{α} и H_{β} .

Основные результаты можно сформулировать следующим образом. Температура возбуждения не зависит от наличия ультразвукового излучения и составляет 5000 К. Интенсивность излучения атомных линий уменьшается в несколько раз при отключении ультразвука, что указывает на то, что присутствие ультразвукового излучения увеличивает химическую активность плазмы. Температура возбуждения не изменяется при изменении давления в диапазоне 0,1–2 кПа. Наибольшая концентрация водорода в газе (81%) получена в н-додекане. Минимальные выходы водорода получены в моторных маслах (73–65%). Эффективность производства водорода на единицу энергии составляет 1% от эффективности парового риформинга природного газа и 30% от эффективности электролиза воды. В зависимости от газа, введенного в объем над поверхностью жидкости (азот, аргон), в газовых продуктах обнаруживались углеводороды CH_4 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_2H_6 . Следует отметить, что одним из продуктов являются углеродные частицы, концентрация которых увеличивается с ростом мощности ультразвука, что также указывает на повышение химической активности плазмы с увеличением мощности ультразвука.

Экспериментальные результаты, полученные в простой и дешевой газоразрядной системе с использованием жидкого н-додекана ($C_{12}H_{26}$), представлены в работе [17]. Разряд возбуждали в термостойком стекле, заполненном н-додеканом, в который был помещен блок антенн. Блок состоял из семи медных четвертьволновых антенн (длины антенн учитывали диэлектрическую проницаемость углеводорода). Использование нескольких антенн увеличивало емкость разрядной системы. В качестве источника микроволновой энергии использовалась обычная микроволновая печь. Частота магнетрона составляла 2,45 ГГц, мощность, подаваемая в реактор, составляла 750 Вт (мощность магнетрона — 1260 Вт). Объем над поверхностью жидкости заполняли аргоном атмосферного давления. Разряды генерировались на концах всех антенн. За 28 секунд было произведено 1000 мл газа. Зарегистрированные газовые продукты включали H_2 (74 об. %), CH_4 (2 об. %), C_2H_4 (2 об. %), C_2H_2 (20 об. %). Соотношение числа атомов водорода к углероду в образовавшейся газовой фазе

составляло 1 к 0,225 (это соотношение в исходном углеводороде — 1 к 0,462). Соотношение энергетической эффективности образования водорода в этом процессе и в процессах парового риформинга природного газа и электролиза воды оставалось таким же, как и в [15]. Следует отметить, что н-додекан использовался в обоих исследованиях, но эксперименты проводились при различных давлениях в установках с разными микроволновыми аппликаторами для подачи энергии в жидкий углеводород.

Можно сделать вывод, что на данный момент процесс получения водорода этим методом экономически невыгоден. Однако следует учитывать, что в этом процессе не происходит выбросов CO_2 . Более того, его можно использовать для переработки любых углеводородов, включая отходы. Оценки показали, что значительная часть энергии уходит на образование ацетилен, поэтому необходимо искать условия, при которых этот процесс будет подавляться. В процессе получения водорода образовывались углеродные частицы. Экономическая эффективность процесса увеличится, при условии возникновения востребованности этих твердых частиц на рынке.

Изучалась возможность получения водорода в микроволновом разряде в водных растворах метанола (CH_3OH) и этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) при давлении 3 кПа [19]. Микроволновая энергия вводилась в жидкость с помощью коаксиальной линии, и разряд зажигался на конце центрального проводника линии. Исследовалось влияние содержания раствора (4–12 об. % алкоголя в воде) и мощности (75–175 Вт) на выход водорода. Изучены состав газа на выходе из реактора и спектры излучения разряда. В спектрах излучения разряда присутствовали линии атомов водорода и кислорода, а также полосы OH , CH и C_2 . Интенсивность линий и полос излучения в растворах этанола выше, чем в растворах метанола. На выходе из реактора в газе обнаружены водород, ацетилен, вода, моно- и диоксид углерода, метанол и этанол. Этанол, метанол и водяной пар появились в продуктах в результате испарения растворов. Потоки водорода и общего газа росли примерно линейно с увеличением мощности микроволн, и оба потока в растворах этанола выше, чем в растворах метанола. Процентное содержание водорода, оксида углерода и других газов имело немонотонный характер в зависимости от концентрации алкоголя в растворе. Экстремум наблюдается при содержании алкоголя около 8%, с максимумом для водорода и оксида углерода. Для других газов наблюдался минимум. Процентное содержание водорода и оксида углерода росло с увеличением мощности от 75 до 175 Вт. Процентное содержание этих газов в растворе метанола (CO ~26%, H_2 ~64%) выше, чем в растворе этанола (CO 24–26%, H_2 60–64%). Содержание других газов уменьшалось с увеличением мощности. При микроволновой мощности 175 Вт энергетическая эффективность производства водорода из растворов метанола и этанола составляла порядка 133 и 138 Нл/кВт×ч соответственно. Сравнение с

известными методами получения водорода дало авторам основание утверждать, что предложенный метод является перспективным. Преимущество отдано получению водорода из раствора этанола (скорость потока водорода, концентрация водорода и энергетическая эффективность составили 401 мл/мин, 64,55% и 137,63 Нл/кВт×ч соответственно). Недостатком с точки зрения промышленного применения является использование пониженного давления.

Результаты экспериментальных исследований крупномасштабного производства водорода в микроволновой (200–2000 Вт) плазме в водных растворах этанола представлены в [38]. Плазма генерировалась около конца вольфрамового стержня. Результаты газохроматографического анализа показали, что основными компонентами синтез-газа, полученного из этанола в микроволновом разрядном реакторе, являлись H_2 и CO. Процентное содержание H_2 составляло 58,5%, а CO — около 25%. Фракционное содержание H_2 и CO в синтез-газе достигало 81,5% и 84,7%, что значительно выше, чем всех углеводородов, включая CH_4 , C_2H_2 и другие. В оптимальных условиях (мощность микроволн 1500 Вт, начальная концентрация этанола 70%) скорость потока водорода, процентное содержание водорода и энергетическая отдача составили 72,48 г/ч, 58,1% и 48,32 г/кВт×ч соответственно.

Следует также отметить недавно опубликованную работу [39], посвященную получению водородсодержащего синтез-газа ($H_2 + CO$) в водном растворе этанола (26% содержания C_2H_5OH) с помощью импульсного разряда (9 кВ, 9 нс, отрицательные импульсы, частота повторения 15 кГц) при атмосферном давлении в устройстве оригинальной конструкции. Для создания плазмы не использовались дополнительные газы. Частота повторения выбрана с учетом слабого нагрева жидкости и, следовательно, отсутствия водяного пара в выходящих газах. Эксперименты показали очень хорошие результаты по сравнению с известными методами получения водорода: энергетическая эффективность составила 12 кВт×ч/кг водорода при мощности 10 Вт; содержание водорода в синтез-газе достигло 60% при скорости выхода газа 250 сс. Следует отметить, что разряд имел сходство с системой разряда, описанной в [40] для микроволнового разряда, в котором плазменная струя погружается в жидкость.

Процесс получения водорода реализован в плазме в жидкости путем разложения метановых гидратов при атмосферном давлении [41]. Авторы сравнили результаты, полученные в микроволновой и ВЧ-плазме в жидкостях. Метановые гидраты состоят из метана (природного газа), заключенного внутри кристаллических решеток молекул воды, существующих в осадочных породах на дне океана. Метан может высвобождаться из гидратов при воздействии атмосферы. Сейчас это считается перспективным источником природного газа. Процесс разложения метанового гидрата начинается с диссоциации метанового гидрата на CH_4 и воду, а затем плазма разлагает смесь на H_2 , CO и другие побочные продукты.

Аппарат для формирования метанового гидрата описан. ВЧ-плазма (27,12 МГц) зажигалась на конце активированного вольфрамового электрода, погруженного в метановый гидрат. Установка микроволновой плазмы (2,45 ГГц) основана на обычной микроволновой печи в качестве источника микроволновой энергии, а блок антенн размещен в термостойком стеклянном реакторе, так что концы антенн погружены в метановый гидрат. Метановый гидрат разлагается для получения водорода с чистотой 42,1% (коэффициент конверсии CH_4 составил 85,8%) методом микроволновой плазмы, тогда как метод ВЧ-плазмы в жидкости обеспечил чистоту водорода 63,1% (коэффициент конверсии CH_4 составил 99,1%). Процесс с микроволновой плазмой можно оптимизировать для быстрой плазменной деградации CH_4 с целью получения водорода, тогда как разложение метанового гидрата методом ВЧ-плазмы происходит с более медленной скоростью высвобождения CH_4 .

§ 1.4 Твердые продукты микроволновых разрядов в жидкостях

Публикации по данной теме связаны с получением микро- и наночастиц, химическим осаждением из паровой фазы в плазме и с обработкой поверхностей в различных технологиях, главным образом в микро- и нанoeлектронике. Как было упомянуто ранее, идея использования микроволновых разрядов в жидкостях связана с высокой концентрацией активных частиц в такой плазме, а, следовательно, с возможностью достижения высоких скоростей роста частиц и формирования покрытий, а также скоростей травления.

Изучалась возможность быстрого осаждения алмазных и алмазоподобных пленок в жидком н-додекане ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$), когда плазма создавалась под одновременным воздействием ультразвуковых волн и микроволн (так называемая "соноплазма") при давлениях 0.1–100 кПа [14]. Этот углеводород выбран, так как он содержит большое количество атомов углерода в качестве предшественников алмаза, имеет высокую температуру кипения (498 К) и его вязкость сопоставима с вязкостью воды, что приводит к слабому затуханию ультразвуковых волн. Это создает эффективную среду для акустической кавитации. Ультразвуковые волны вводились в жидкость с помощью преобразователя рупорного типа (частота и мощность ультразвуковых волн составляли 19 кГц и 30 Вт соответственно). Микроволны (2.45 ГГц, 100–200 Вт) передавались в жидкость через коаксиальную линию. Температура возбуждения, определенная по относительной интенсивности излучения линий H_α и H_β , составляла 5000 К. Кремниевый субстрат располагался между ультразвуковой антенной и центральным электродом коаксиальной линии. На субстрате после 3 минут разряда осаждался твердый аморфный углерод толщиной 0.45 мм. Осадок имел твердость по Виккерсу 51800, то есть является алмазоподобным углеродом (АПУ). Скорость осаждения составила 150 мм/мин, что в 9000 раз превышает

скорость роста АПУ в газовой плазме (~ 1 мм/ч). Таким образом, достигнуты высокие скорости осаждения алмазоподобных пленок.

Осаждение различных покрытий в системе разряда, где образование газовых пузырей происходило за счет нагрева центрального проводника коаксиальной линии, погруженной в жидкость микроволнами (2,45 ГГц, 200 Вт), изучено в работе [16]. Плазма зажигалась на конце центрального проводника. Исследовалось образование алмазоподобного углерода (АПУ) в разряде в жидком н-додекане ($C_{12}H_{26}$), образование карбида кремния (SiC) на кремниевой подложке в разряде в силиконовом масле, а также образование нанотрубок в разряде в бензоле (C_6H_6). Кремниевая подложка располагалась над центральным электродом коаксиальной линии. Давление в системе определялось температурой электрода, от которой зависел процесс образования пузырьков пара. Диаметр пузырьков увеличивался до 1 см после генерации плазмы. После зажигания разряда пузырек поднимался вверх, и излучение в нем исчезало. Соотношение давления газа и скорости роста АПУ-пленки при использовании н-додекана при мощности микроволн 200 Вт было следующим: 0,009 мм³/с при 0,1 кПа, 0,134 мм³/с при 7 кПа, 0,073 мм³/с при 15 кПа и 0,048 мм³/с при 40 кПа.

Синтез карбида кремния (SiC) проводился с использованием смеси жидкого н-додекана с силиконовым маслом (объемное соотношение 1:1). В ряде экспериментов в смесь добавлялась вода. Вода в виде микрокапель равномерно распределялась в смеси благодаря ультразвуковой вибрации. Добавление воды нарушало целостность пленки, и в ней появлялись поры диаметром около 10 мкм.

Углеродные нанотрубки формировались на поверхности цеолита в разряде в бензоле (C_6H_6), смешанном с катализаторами (цеолитовый порошок, модифицированный железом, и ферроцен). Углеродсодержащие частицы (0,12 г за 30 секунд) содержались в обработанном жидком н-додекане ($C_{12}H_{26}$) в микроволновом разряде при атмосферном давлении [17]. Частицы углерода также осаждались на концах четвертьволновых антенн в жидкости. Разряд зажигался с использованием обычной микроволновой печи (мощность 750 Вт). Частицы отделялись от жидкости путем пропускания через фильтр. Часть порошка уносилась с газом, а часть осаждалась на конструктивные элементы. Таким образом, измеренное количество частиц в жидкости составляло 40% от расчетного, исходя из предположения, что весь н-додекан превращается в твердые и газообразные продукты (газовые продукты этого разряда описаны ранее в § 1.3). Максимальная скорость образования твердой фазы составляла 4 мг/с при условиях экспериментов.

Та же система с циклогексаном (C_6H_{12}) в качестве жидкости использовалась для получения многослойных углеродных нанотрубок на пористом оксиде кремния (IV), покрытой металлическими катализаторами (Mo и Co) [42]. Оксид кремния

(IV) помещали в жидкость над антеннами. Нанотрубки имели диаметр около 30 нм и длину примерно 1 мкм. Нанотрубки и водород (чистотой 40%) получали одновременно. Использование плазмы в жидкости для одновременного создания водорода и нанотрубок с использованием микроволн открывает новые возможности в технологиях утилизации отработанных масел.

Метод формирования кристаллического алмаза в микроволновом разряде в водном растворе спирта описан в работе [18]. Нагретая кремниевая подложка (температура 800 или 670°C) помещалась над микроволновой антенной, и обе погружались в жидкость. Разряд зажигался возле антенны. Перед размещением подложки её поверхность царапалась алмазным порошком и очищалась в метаноле с помощью ультразвуковой очистки. Конец антенны сделан из вольфрама, что предотвращало её плавление при контакте с плазмой. Давление в камере составляло 40 или 60 кПа. В качестве жидкости использовалась смесь из 90 мл метанола (CH_3OH) и 10 мл этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Соотношение углерода, водорода и кислорода в жидкости соответствовало известной диаграмме Бахманна C–H–O [43]. Однокристаллические алмазы формировались при температуре подложки 800°C, тогда как при температуре 670°C и давлении 60 кПа на подложке формировалось покрытие, состоящее из однокристаллов, со скоростью роста 100 мкм/ч. Эта скорость сравнима со скоростью роста при обычном осаждении в плазме, но при гораздо более высоком давлении.

В статье [44] описано детальное исследование осаждения алмаза в той же экспериментальной установке в водных растворах метанола и этанола при температуре подложки 650°C и различных концентрациях спиртов. Давление газа варьировалось от 40 до 90 кПа, а подводимая микроволновая мощность — от 210 до 330 Вт. Показано, что алмазные плёнки осаждались в узкой области диаграммы Бахманна. Наибольшая скорость роста плёнки, составляющая 192 мм/ч, получена при давлении 80 кПа и объемном соотношении метанол/этанол = 9/1. Осаждённые плёнки обладают высокой твёрдостью (15–80 ГПа), что делает их пригодными для использования в качестве эффективных защитных промышленных покрытий.

Сравнение роста алмаза в микроволновой плазме в жидкости и в традиционной газовой микроволновой плазме проведено экспериментально в работе [45]. Установка для осаждения в жидкой системе была такой же, как описано в [43] и [44]. В качестве жидкости использовался водный раствор смеси метанола и этанола в соотношении 9:1, температура кремниевой подложки (100) составляла 650°C, давление газа — 40, 70 и 80 кПа, а подводимая микроволновая мощность — 160–250 Вт. В газовой фазе использовали микроволновый разряд в газовой смеси H_2 и CH_4 при давлениях 80, 100 и 150 кПа и подводимой микроволновой мощности 115–135 Вт. Соотношения элементов в смесях соответствуют диаграмме Бахманна в обоих случаях.

Время роста для микроволнового разряда в жидкости составило 10 минут, тогда как для разряда в газовой фазе — 1 час. Показано, что скорость роста алмаза увеличивается с повышением давления и подводимой микроволновой мощности. Количество подводимой энергии на 1 мм³ алмаза оказалось одинаковым для обоих методов и составило 1 кВт×ч/мм³, так как механизмы формирования алмаза аналогичны. Преимуществом микроволнового разряда в жидкости является охлаждающий эффект жидкости, который позволяет работать при более высоких давлениях и уровнях мощности для достижения более высокого роста алмаза.

Анализ диаграммы Бахманна С–Н–О для случаев осаждения алмаза в микроволновом разряде в жидкости и в традиционном микроволновом разряде в газовой фазе представлен в [46].

В статье [47] представлены результаты осаждения алмаза не только на кремниевой подложке, но и на подложках из меди и железа в той же установке в водном растворе смеси метанола и этанола (97:3). Микроволновая мощность варьировалась от 15 до 350 Вт, давление газа в реакторе составляло 60 кПа, а температура подложки — 650–750°С. Расстояние между подложкой и концом электрода поддерживалось на уровне 1,5 мм. Чтобы избежать деламинации на железной подложке после эксперимента, на стальной подложке осаждён слой кремния в качестве промежуточного слоя (толщиной 100 или 500 нм). Качество формирования пленки и скорость осаждения исследовались с изменением времени осаждения (1–5 мин) и толщины подложки. Толщина медной подложки для формирования подходящей алмазной пленки установлена на уровне 0,3 мм. Лучшие результаты по качеству алмазной пленки на железной подложке получены при толщине промежуточного слоя кремния 500 нм. Результаты систематической характеристики наноразмерных углеродосодержащих твердых частиц, полученных при обработке в жидкой микроволновой плазме различных алканов (C_nH_{2n+2}, n = 7, 8, 10, 15, 16), представлены в работах [20, 32, 48, 49]. Разряд генерировался в газовом пузыре на конце медной четвертьволновой антенны, установленной на пьедестале в термостойком стекле, частично заполненном жидкими углеводородами, и затем отделялся от антенны, поднимаясь вверх. Газовый пузырь мог образовываться как за счет испарения жидкостей из-за нагрева антенны микроволнами, так и с помощью дополнительного аргона, подаваемого через канал в антенне. Давление над жидкостью было атмосферным. Стекло помещалось в металлическую камеру, соединенную с магнетроном (500 Вт). Алканы выбраны по следующим причинам. Во-первых, как все неполярные углеводороды, алканы обладают низким тангенсом потерь в микроволновом диапазоне (~10⁻⁴), что позволяет пренебречь их прямым нагревом микроволновым полем. Все они имеют почти одинаковую диэлектрическую проницаемость (~2) в микроволновом диапазоне. Поскольку использовалась резонансная антенна для производства

плазмы, равенство диэлектрических постоянных для различных алканов позволяло использовать одну и ту же антенну во всех экспериментах с углеводородами. Во-вторых, все алканы прозрачны в видимом диапазоне спектра, что важно для проведения эмиссионной спектроскопии в жидкой плазме.

Параметры плазмы определялись с помощью эмиссионной спектроскопии [21, 32]. Показано, что спектры плазмы во всех углеводородах содержат только интенсивные полосы Свана ($d^3P_g - a^3P_u$) молекулы C_2 , следы эмиссии CH и широкую непрерывную эмиссию. Линии водорода в спектрах не наблюдались. Анализ полос Свана без добавления аргона дал газовую температуру в разряде 1700 К, в то время как колебательная температура молекул C_2 в состоянии d^3P_g составила около 8000 К. Использование аргона в качестве газа, создающего пузырь, привело к некоторым изменениям в эмиссионных спектрах. Спектр все еще состоит из полос Свана, но их интенсивности значительно ослабляются по сравнению с разрядом без аргона. Это свидетельствует о том, что добавление аргона снижает концентрацию молекул углеводородов в плазме из-за снижения температуры газа в разряде. Анализ полос Свана показывает, что добавление аргона понижает газовую температуру до 700 К, в то время как колебательная температура молекул C_2 остается неизменной. Широкая полоса непрерывной эмиссии отнесена к эмиссии твердых частиц. Обработка этого континуума в приближении серого тела дала температуру 4000 К.

Углеродистые частицы после обработки распределены в жидкостях и после эксперимента изолированы из них с помощью центрифугирования. Размер зерен находился в диапазоне 100–200 нм, причем размер увеличивался с увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана.

Анализ спектров Рамана этих наноразмерных частиц показал, что спектр содержит все полосы Рамана, необходимые для классификации этих материалов как "поврежденный графен", и в основном, не однослойный [20, 48]. Этот результат важен в контексте обсуждаемой выше проблемы низкой экономической эффективности производства водорода с помощью микроволновых разрядов в жидких углеводородах. Образование углеродистых наночастиц всегда сопровождает производство водорода, и эти частицы могут стать продаваемым продуктом, что улучшает экономическую эффективность.

Анализ энергодисперсионных рентгеновских спектров (ЭРС) твердых образцов показал наличие меди. Источником данного загрязнения является распыление медной антенны, находящейся в контакте с плазмой. Чтобы подавить этот негативный процесс, можно использовать огнеупорные металлы или антенны с диэлектриками [13]. Однако этот процесс становится полезным, если необходимо получить углеродные наночастицы с добавлением металла (металл антенны может использоваться в качестве источника материала для легирования). Кроме того,

распыление антенны может привести к образованию наночастиц металла или металлического соединения.

Древовидные структуры росли на конце антенны после обработки алканов (C_nH_{2n+2} , $n = 7, 8, 10, 15, 16$), моторных масел и тяжелых продуктов гидроконверсии нефти [22, 48].

Поскольку процессы в этой системе инициируются плазмой, один из главных вопросов касается роли электронного удара. Ответ на этот вопрос можно получить с помощью моделирования микроволнового разряда в углеводородах при атмосферном давлении. Для ответа на вопрос разработана 2D самосогласованная нестационарная модель микроволнового разряда, возбуждаемого антенной в жидком *n*-гептане при атмосферном давлении [23, 26, 27]. Модель включает все необходимые уравнения для решения задачи. Общие результаты можно обобщить следующим образом:

1. Диссоциация под воздействием электронов происходит только в узкой области, прилегающей к электроду, поскольку микроволновое поле сосредоточено близко к концу центрального электрода и быстро падает с увеличением расстояния от него.
2. Электронный удар влияет на диссоциацию *n*-гептана только в течение короткого времени ($<10^{-3}$ с), когда температура газа низка.
3. В течение более длительных периодов времени *n*-гептан диссоциирует термически. Роль плазмы в разложении *n*-гептана сводится к нагреву окружающей среды.

Роль электронного удара должна увеличиваться при снижении давления. В статье [36] представлены результаты по образованию наноразмерных частиц Zn и ZnO в системе разряда с подачей энергии в жидкость (метанол или вода) через коаксиальную линию [6]. Внутренний электрод изготовлен из цинка. Диск с цинковым покрытием, обращенный к электроду, располагался над электродом на расстоянии 1 мм. Этот диск имеет основное значение для получения наночастиц. Пространство под диском всегда покрыто паром жидкости. Плазма создавалась в течение 30 секунд в пространстве перед диском при давлении 20 кПа и микроволновой мощности 250 Вт. Наночастицы цинка образовывались в этаноле и распределялись по объему жидкости, делая ее непрозрачной. Форма полученных частиц не только круглая, но также шестиугольная и четырехугольная, некоторые наночастицы напоминали шестиугольные цилиндры. Оценка производственной скорости составила 3.3 г/ч, при этом расход энергии на 1 мг составил 267 Дж/мг. При использовании метанола (CH_3OH) в качестве жидкости нет заметных отличий в результатах. При использовании воды в качестве жидкости получались нанопорошки диаметром 50–100 нм, покрытые частицами диаметром примерно 10 нм. Анализ ЭРС показывает, что эти наночастицы состоят из 65% Zn и 35% O.

Производственные скорости в этой системе в 100 раз выше, чем при традиционном получении наночастиц с помощью лазерной абляции металлической мишени в жидкости. Потребляемая мощность микроволновой системы для синтеза в этой системе ниже, чем для известного синтеза в микроволновой плазме. При использовании н-додекана в качестве жидкости образовывались только углеродные частицы.

Наночастицы гидроксида магния, оксида цинка и серебра получены с помощью микроволновой плазмы в чистой воде при давлении 20 кПа с использованием мишеневых стержней, изготовленных из Mg, Zn и Ag [50]. Использовалась микроволновая система, как описано в [6]. Электрод с микроволновым питанием был изготовлен из меди. Мишенные стержни вставлялись сверху реактора, и их концы находились на небольшом расстоянии от медного электрода. Плазма зажигалась на конце мишенного стержня. Наночастицы непрерывно синтезировались путем ручной подачи мишенного стержня. Нанопластины $\text{Mg}(\text{OH})_2$ размером 25–125 нм имели форму треугольников, усеченных треугольников или шестиугольников. Наночастицы оксида цинка формировались в виде острых палочек диаметром 50 нм и длиной 150–200 нм. Наночастицы Ag с диаметром примерно 6 нм также синтезированы. Производственные скорости наночастиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Zn/ZnO и Ag составили примерно 60, 14 и 0.8 г/ч соответственно.

В той же микроволновой установке синтезировались наночастицы WO_3 при давлениях 20 и 101 кПа в воде с использованием вольфрамового стержня [51]. Синтезировались сферические наночастицы с пиковым диаметром 7 нм при 20 кПа с высокой производственной скоростью 4 мг/с. При 101 кПа синтезированы ромбические цилиндрические наночастицы вместе со сферическими, с максимальным диаметром 13 нм.

Результаты синтеза наночастиц серебра и платины в микроволновой плазме в жидкостях при атмосферном давлении представлены в [52]. Авторы использовали два метода для производства металлических наночастиц:

1. Химическое восстановление металлического соединения, такого как AgNO_3 .
2. Физическая вакуумная конденсация металлов в жидкости.

Микроволновая энергия передавалась в жидкость через коаксиальную линию. Плазма зажигалась при мощности 1000 Вт, а затем поддерживалась на уровне 500–700 Вт. В первом наборе экспериментов электрод изготовлен из вольфрама, и источник плазмы мог работать последовательно в течение 70 часов. AgNO_3 (в качестве источника Ag) и поливинилпирролидон (в качестве стабилизатора наночастиц) вода в качестве растворителя. Поливинилпирролидон эффективно покрывает металлические наночастицы в воде, предотвращая их агрегацию или флокуляцию. Средний диаметр полученных серебряных наночастиц

составил 4.5 нм. Следует отметить, что восстановление соли происходило активными частицами, образующимися в воде под действием плазмы, без использования внешнего восстановителя. Наночастицы платины получены с использованием воды и платинового электрода в качестве источника металла. Как и ранее, поливинилпирролидон вводился в воду для стабилизации металлических частиц. В результате процесса получены наночастицы платины размером 3–10 нм.

Новая область применения микроволновых разрядов в жидкостях продемонстрирована в [53]. Метод предложен для экстракции концентрата ценных металлов (Al, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, V, Zn), содержащихся в тяжелой нефти и продуктах ее переработки, с использованием микроволнового разряда в объеме этих жидких тяжелых углеводородов. Показано, что содержание ценных металлов в углеродном материале, осажденном на антенне, значительно больше, чем в исходных углеводородах, а степени обогащения для различных металлов находятся в диапазоне 10–20 раз.

§ 1.5 Синтез новых соединений в жидких углеводородах

Синтез новых соединений в жидких углеводородах происходит благодаря активным частицам, образующимся в микроволновом разряде в газовом пузыре, которые могут проникать в окружающую жидкость и инициировать химические преобразования. Публикаций, исследующих эти явления, немного.

Показано, что бесцветные жидкие углеводороды (C_nH_{2n+2} , $n = 7, 8, 10, 15, 16$) после обработки меняют цвет на желто-коричневый [48, 54]. В [20] изучена жидкость н-гептан после обработки с использованием методов абсорбции и люминесценции. Полученные спектры абсорбции и люминесценции указывают на наличие в жидкости сложных молекул из класса полициклических ароматических углеводородов. Содержание ароматических углеводородов в образце оценивается примерно в 0.1–1%. Отсутствие заметного рассеяния света свидетельствует о том, что в образце нет крупных образований размером более 10–20 нм.

Анализ н-гексана до и после обработки микроволновым плазменным разрядом с помощью обычного газового хроматографа/масспектрометра (ГХ/МС) не выявил изменений в составе углеводорода и дополнительных примесей, в то время как анализ концентрированного образца показал наличие ароматических соединений в следовых количествах [54]. Чувствительное лазерное рассеяние обнаружило присутствие дисперсных наночастиц размером 1–3 нм в жидком углеводороде.

Наличие полициклических ароматических углеводородов в образцах жидкого н-гептана позволяет предположить их роль в плазмохимическом синтезе в микроволновом разряде. Например, полициклические ароматические

углеводороды могут служить предшественниками формирования углеродных наночастиц в жидком углеводороде, что наблюдалось в этих экспериментах.

Вопрос о том, где формируются твердые частицы — в зоне плазмы или в активированной микроволновым разрядом жидкости, специально проанализирован в [48]. Сделано заключение, что твердые частицы формируются в области плазмы, а затем попадают в жидкость и распределяются по ее объему благодаря конвективным потокам из-за нагрева жидкости.

В работе [55] изучались летучие продукты, образующиеся в жидкой фазе после микроволнового разряда в жидком трихлорметане (CHCl_3), н-гексане ($\text{n-C}_6\text{H}_{14}$) и н-гептане ($\text{n-C}_7\text{H}_{16}$) и их смесях. Предприняты специальные меры для удаления растворенного воздуха из жидкости, поэтому эксперименты проводились в полностью безкислородной среде. Разряд зажигали в реакторе с жидкостью, помещенной в микроволновую камеру (2,45 ГГц, мощность микроволновой камеры <800 Вт). Углеродные волокна вводились в тестовые жидкости как инициаторы разряда (40–60 мл жидкости и 200–300 мг углеродного волокна). После включения микроволнового генератора жидкость нагревалась до кипения в течение 1–2 минут, после чего зажигался разряд. Обработка проводилась в течение 10–20 минут. Не конденсирующие газы не анализировались. Вес углеродных волокон после эксперимента не увеличивался. Для анализа продуктов использовался ГХ-МС, при этом контакт с воздухом во время анализа не превышал 1 минуты. В конденсированных продуктах микроволнового разряда в исследуемой работе жидкие углеводороды содержали только углеводороды C_8H_6 , C_8H_8 , C_8H_{10} , C_{10}H_8 , $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, C_{12}H_8 . Концентрации отдельных углеводородов не превышали 10 мг/л. Сделан вывод, что не более 0,2% энергии микроволн расходуется на их образование. Спектр продуктов в смеси углеводородов с трихлорметаном намного разнообразнее, чем в чистых углеводородах.

§ 1.6 Разложение веществ в жидкостях при помощи микроволнового разряда

Основная цель публикаций в этой области — очистка воды от опасных примесей с помощью микроволновых разрядов в воде под действием активных частиц, образующихся в газовых пузырьках. Все исследования показали эффективность предложенного метода очистки воды. Кроме того, эта тема включает процессы, связанные с микроэлектроникой, например, удаление фотопластика с подложки, погруженной в жидкость с микроволновым разрядом.

Химическая активность многопузырьковой микроволновой плазмы с щелевой антенной в воде, загрязненной метиленовым синим ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) и трихлорэтиленом (C_2HCl_3), протестирована в [10]. Вода с концентрацией метиленового синего 10 мг/л подвергалась воздействию импульсной многопузырьковой плазмы (пиковая мощность 700 Вт, частота повторения 1 кГц)

при давлении от 5 до 10 кПа. После 75 минут обработки степень разложения метиленового синего составила 97%. Сравнение с известными результатами для тепловой и радиочастотной (РЧ) плазмы показало, что предложенный способ обеспечивает значительно более быструю обработку (~1,25 мг/мин).

Очистка воды от трихлорэтилена исследовалась в трех режимах: (а) вакуумный откачивающий режим без микроволнового ввода (испарение из водного раствора), (b) режим многопузырьковой плазмы при 5 кПа и (с) режим многопузырьковой плазмы с пузырьками газа O_2 при его парциальном давлении 0,7 кПа в общем давлении 5 кПа. Результаты показали эффективность плазменной обработки, причем самая быстрая деградация загрязняющего вещества наблюдалась в случае (с) за время менее 20 минут.

Дальнейшее развитие этого исследования представлено в [11]. Авторы использовали одну и три щелевые антенны. Более того, для повышения эффективности мощности и стабильности плазмы установлена специальная пластина управления пузырьками рядом со щелевой антенной. Деградация метиленового синего изучалась при начальной концентрации 0,1 мг/л. Эффективность разложения увеличилась до 0,12, 1,0 и 2,5 г/кВт×ч в зависимости от числа использованных антенн: одна щелевая антенна, щелевая антенна с пластиной управления пузырьками и три щелевые антенны с пластиной управления пузырьками. Результаты сопоставлены с данными литературы по эффективности импульсного коронного разряда, и сделано заключение, что эффективность предложенного метода выше, чем у коронного разряда.

Результаты деградации метиленового синего также представлены в [8]. Авторы использовали коаксиальный ввод микроволновой энергии в жидкость (водный раствор метиленового синего с концентрацией от 5 до 15 мг/л). Микроволновая мощность составила 50–100 Вт, газовое давление в реакторе — 3 кПа. Максимальная степень деградации составила 91,82% при мощности 150 Вт и 20 мин обработки разрядом. При начальной концентрации метиленового синего 12,5 мг/л получены максимальные значения скорости деградации метиленового синего и энергетической эффективности — 120 мг/кВт×ч.

В статье [56] продемонстрирована эффективность разложения уксусной кислоты (CH_3COOH) и МХПА (4-хлоро-2-метилфенокси уксусная кислота, $C_9H_9ClO_3$) в микроволновом пузырьковом разряде в воде, содержащей эти вещества. Эти реагенты являются устойчивыми органическими растворителями, которые трудно разлагаются традиционными химическими методами. Водные образцы растворов уксусной кислоты и МХПА с концентрацией 10 ppm ($1,6 \times 10^{-4}$ моль/л) и 100 ppm ($5,0 \times 10^{-4}$ моль/л) соответственно подготовлены путем растворения реагента в деионизированной воде. Импульсные микроволны 2,45 ГГц (мощность: <3 кВт, частота повторения импульсов: 10 кГц, рабочий цикл: 35%)

вводились в жидкость через щелевую антенну. Температура раствора поддерживалась на уровне 300 К, давление составляло 5 кПа.

Авторы работы [12] предложили процесс удаления неимплантированных и ионно-имплантированных фотопластиков в микроволновой плазме, возбуждаемой щелевой антенной в чистой воде. Давление в сосуде составляло около 7 кПа (насыщенное парциальное давление воды), мощность микроволн составила 0,45 кВт (частота повторения 10 Гц, рабочий цикл 25%), расстояние между щелевой антенной и подложкой Si варьировалось от 2 до 4 мм, а продолжительность обработки — от 5 до 30 секунд. Скорость удаления неимплантированного фотопластика составила 4,7 мкм/мин. Скорости удаления ионно-имплантированных фотопластиков (ионы В, Р, As) меньше, чем для неимплантированного фотопластика, и уменьшались в порядке ионов В, Р и As, а также снижались с увеличением времени воздействия. Скорость удаления быстро уменьшалась с увеличением расстояния между щелью и подложкой.

§ 1.7 Выводы и постановка задачи исследования

Анализ литературы показывает, что, несмотря на очевидные перспективы использования микроволновых разрядов в жидкостях, физика этих процессов остается недостаточно изученной. Недостаток понимания процессов, происходящих в микроволновых разрядах в жидкостях, препятствует практическому внедрению и широкому развитию технологий на их основе. В большинстве случаев исследования носят поисковый характер и направлены на выявление возможностей применения этой технологии.

Особенно актуальной задачей является проведение исследований микроволновых разрядов в жидкостях при атмосферном давлении. Большая часть имеющихся исследований проводилась при пониженном давлении над реактором, что ограничивает возможность масштабирования технологии для промышленных нужд.

Кроме того, до сих пор мало исследована возможность разложения дополнительных газов, вводимых в зону реакции. Например, перспективным направлением может стать разложение углекислого газа в микроволновом разряде, что является одной из ключевых задач в области зеленой энергетики.

Таким образом, дефицит информации о применении и возможностях микроволновых разрядов определяет цель данного исследования: изучить начальные стадии микроволнового разряда в жидкости и исследовать потенциал их использования в различных жидких диэлектриках для решения задач в области зеленой, безуглеродной энергетики.

Глава 2. Описание экспериментальной установки, методов определения физических параметров плазмы, способов анализа продуктов плазмохимических реакций

Экспериментальная установка, на которой проводилось исследование представлена на рис. 2.1.

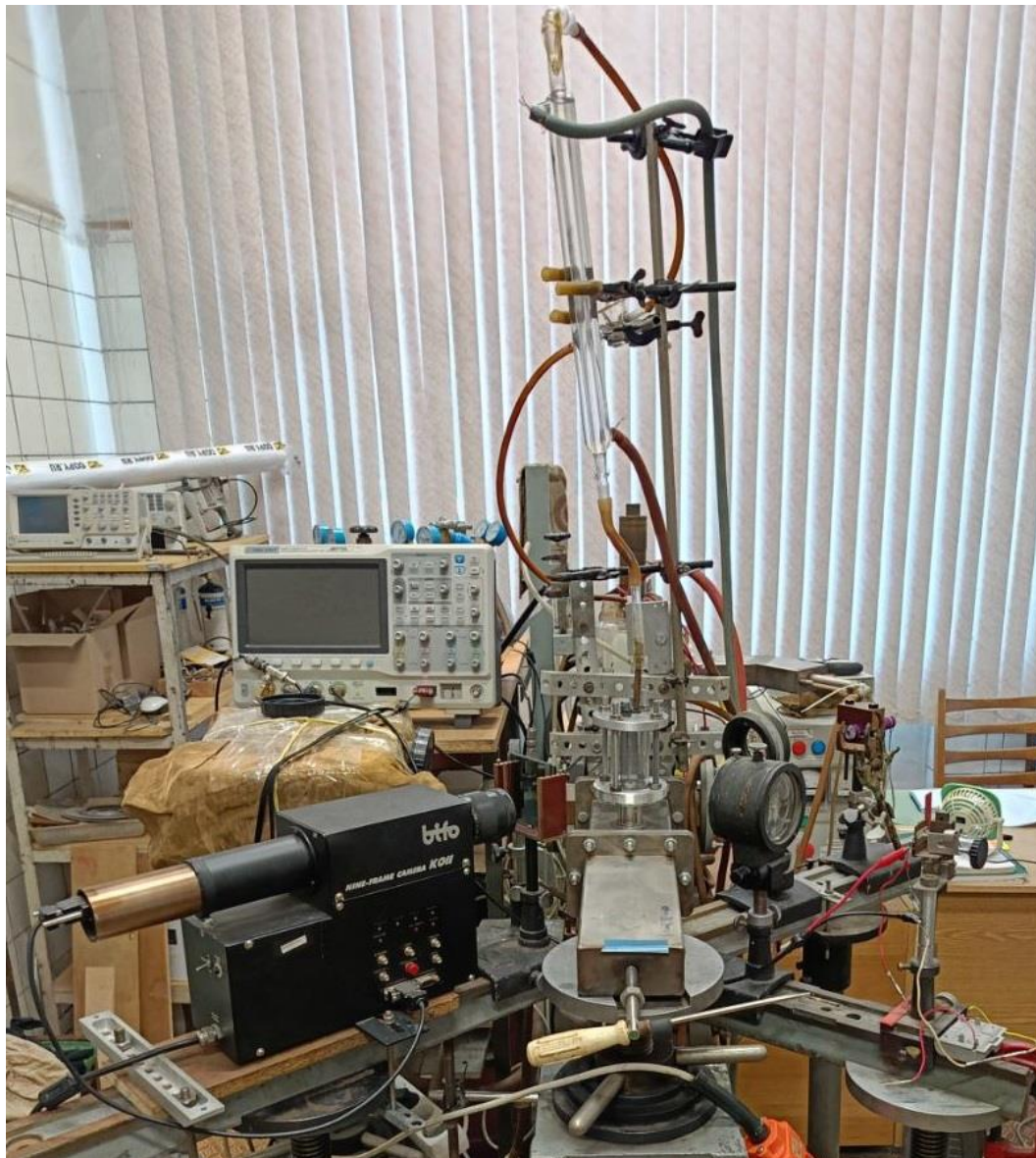


Рис. 2.1 общий вид установки коаксиального типа

Установка состоит из генератора микроволновой энергии, реактора, в котором создается плазма и осуществляются химические реакции под действием плазмы, и линий, осуществляющих канализацию энергии от генератора к реактору (Рис. 2.2).

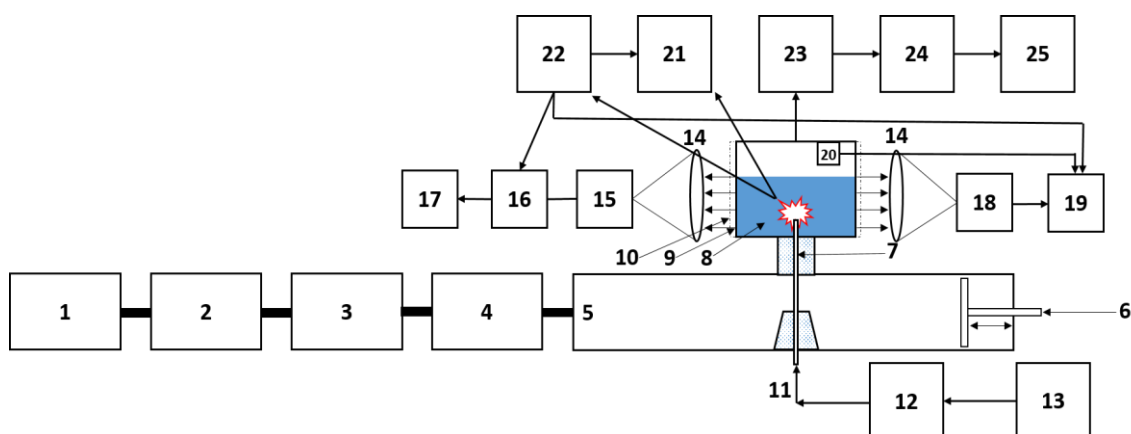


Рис. 2.2 – Блок-схема установки коаксиального типа для создания микроволнового разряда в жидких диэлектриках. 1 - микроволновый генератор, 2 – циркулятор, 3 – аттенюатор, 4 – направленный ответвитель, 5 – коаксиально-волноводный переход, 6 – короткозамыкающий волноводный поршень, 7 – антенна, 8 – жидкость, 9 – реактор, 10 – экран из металлической сетки, 11 - подача газов, 12 – ротаметр, 13-баллон с газом, 14-фокусирующая линза, 15-экран, 16 – спектрограф AvaSpec 3648, 17 – компьютер, 18 – светодиод, 19 – осциллограф, 20 – микрофон, 21 – высокоскоростная камера, 22 – синхронизатор, 23 – водяной холодильник, 24 – расходомер, 25 – хроматограф.

Установка состоит из следующих компонентов: блока магнетронного генератора микроволновой энергии, который позволяет плавно изменять микроволновую мощность на уровнях до 3 кВт, блока питания (1), циркулятора (2), волноводно-коаксиального перехода (5) и подвижного короткозамыкающего волноводного поршня (6). Эти элементы позволяют генерировать и направлять микроволновую энергию к волноводно-коаксиальному переходу (5). Эффективность передачи энергии, то есть согласование микроволнового тракта с нагрузкой, регулируется перемещаемым волноводным поршнем (6), что обеспечивает оптимальную передачу энергии в нагрузку при различных диэлектрических проницаемостях обрабатываемых жидких диэлектриков. Это важно, поскольку характеристики углеводородов в микроволновом диапазоне могут значительно варьироваться и часто неизвестны заранее.

Для обеспечения плавной регулировки и измерения микроволновой мощности установка дополнена водяным волноводным аттенюатором (3) и направленным ответвителем (4). Водяной аттенюатор (3) состоит из стеклянной трубки с потоком воды, введенной в волновод, которая поглощает часть микроволновой мощности. Регулируя глубину погружения трубки, можно точно настроить мощность, подаваемую в реактор, в диапазоне от 100 до 3000 Вт. Ответвитель (4) позволяет выделить часть микроволновой мощности для последующего измерения.

Используемый направленный ответвитель (4) имел плохую направленность и оказалось невозможным измерять поглощенную и отраженную мощность, поэтому далее будет иметься ввиду только падающая мощность. По нашим оценкам около 50 % падающей мощности поглощается в плазме для разряда в жидких углеводах и около 30 % для разряда в воде и водных растворах этанола.

Принцип работы лабораторной установки таков: разряд возникает в кварцевой кювете реактора (9), представляющей собой трубку диаметром 55 мм, оснащенную защитным экраном (10). В зависимости от исследуемых задач установка изменялась. При исследовании микроволнового разряда в водных растворах этанола и воде, установка дополнялась водяным холодильником (23). Разряд возникал на конце центрального электрода (7), который заменялся на трубку, через которую подавался газ в жидкость, при исследовании микроволнового разряда в жидкости с барботажем газа. Эксперименты проводились при микроволновой мощности менее 1 кВт.

Кварцевая кювета реактора служит для непосредственной обработки жидкого диэлектрика. Объем обрабатываемой жидкости (8) составляет около 40 мл, а расход подаваемого газа контролируется с помощью расходомера РРГ – 20 (ООО «Элточприбор») (12).

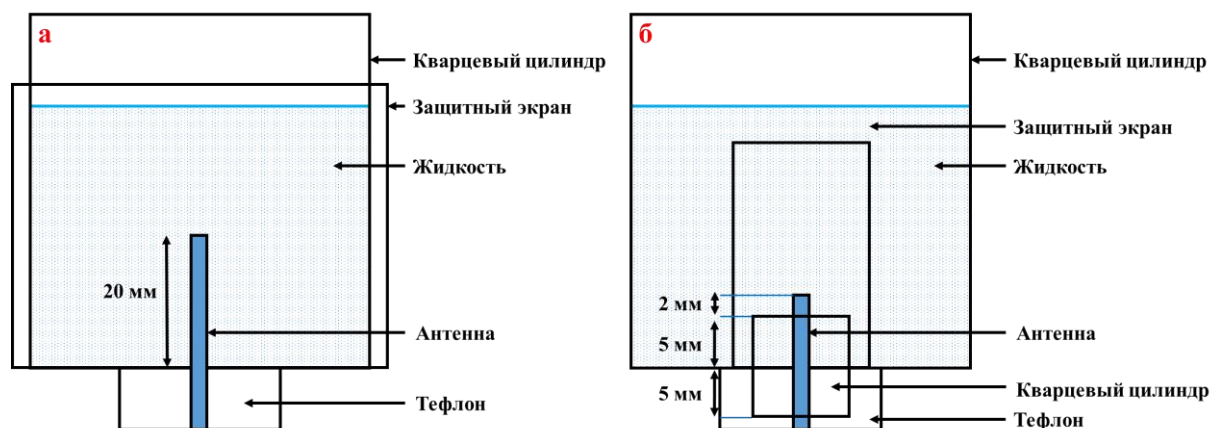


Рис. 2.3 а – реактор, используемый для разряда в жидких углеводородах, б – реактор, используемый для разряда в воде и водном растворе этанола.

Реакторы оснащены экранами для защиты, выполненными из стальной сетки, с периодом решетки 0,5 мм. Защитные экраны выполняют роль внешнего электрода коаксиала, служащими защитой от электромагнитных помех. Они обеспечивают подачу микроволновой энергии в обрабатываемый материал.

Реактор на рисунке 2.3а (далее тип А) использовался для создания разряда в жидких углеводородах, центральный электрод представлял собой металлический стержень, диаметром 2 мм и высотой 20 мм. Использовались две конфигурации электрода: с скруглённой и с конусообразной формами кончика. В качестве материала для электрода использовались: вольфрам, молибден, сталь. При

исследовании микроволновых разрядов с барботажем, металлический стержень заменялся на стальную трубку, через которую подавался газ в реактор. Внешний диаметр трубки 2 мм, толщина стенки 0,5 мм. Для проведения оптических исследований в защитном экране сделаны прорезы.

В качестве представителя неполярных углеводородов был использован Нефрас С2 80/120, он представляет собой смесь углеводородов с температурой кипения от 80 °С до 120 °С, основным компонентом жидкости является гептан ~ 71%. Следует также отметить, что диэлектрическая проницаемость для неполярных жидких углеводородов ($\epsilon \sim 2,0$) примерно одинакова и ее тангенс угла потерь для неполярных углеводородов имеет порядок 10^{-4} , что подразумевает, что и потери микроволновой энергии на нагрев жидкости малы. Это означает, что электродинамические свойства генерируемой микроволновой плазмы практически не зависят от типа используемого неполярного углеводорода. К сожалению, в процессе горения разряда в жидких углеводородах одним из продуктов является твердая углеродсодержащая фаза, что закономерно увеличивает тангенс угла потерь.

Реактор на рисунке 2.3б (далее тип Б) использовался для создания разряда в воде и водных растворах спирта. Поскольку микроволновая энергия подводится к кончику антенны, у которой создается разряд, через толщу жидкости с высоким тангенсом диэлектрических потерь, большая часть энергии расходуется на нагрев жидкости. Для уменьшения этого эффекта и уменьшения минимального значения пробойной мощности – на дно реактора, в месте ввода антенны в реактор был установлен кварцевый цилиндр. Также уменьшен диаметр защитного экрана до 19 мм. Данные модификации позволили существенно уменьшить минимальную мощность, необходимую для пробоя. Центральный электрод представлял собой стержень из вольфрама, легированного лантаном, диаметром 3 мм и высотой 20 мм. При использовании барботажа, стержень заменялся на вольфрамовую трубку диаметром 3 мм и толщиной стенки 1 мм.

Процедура проведения эксперимента: В кварцевый ректор наливается жидкость объемом 40 мл, таким образом, что электрод оказывается полностью погружен в жидкость. Реактор закрывается герметичной крышкой, с каналом для отвода газовых продуктов. При исследовании разряда в жидкости с барботажем, подается поток газа через центральный электрод. Включается подача микроволновой энергии. Большие микроволновые поля обеспечивают условия, достаточные для пробоя в пузырьке газа, образовавшемся на конце антенны, создается плазма и происходит диссоциация газа и паров жидкости внутри газового пузырька.

Описание спектральных измерений и обработки полученных спектров: излучение от разряда фокусируется с помощью собирающей линзы (14) на экран

(15) и с помощью световода поступает на спектрометр AvaSpec 3648 (16), подключенный к компьютеру (17). Спектры излучения регистрируются в диапазоне длин волн от 142 до 744 нм. Калибровка спектра проводилась с использованием вольфрамовой лампы СИ-8-200.

После калибровки из эмиссионных спектров разряда вычиталось смещение базовой линии. Смещение обусловлено наличием широкополосного излучения. С использованием программы Spesair 3.0® определялись вращательная и колебательная температуры по последовательности полос Свана. Расчет температур производился для диапазона длин волн 445-590 нм, в данном диапазоне отчетливо видны три секвенции полос Свана $\Delta v = 0$ (максимум излучения при 516,5 нм), $\Delta v = 1$ (максимум при 563,5 нм), $\Delta v = -1$ (максимум при 473,7 нм).

Описание оптических и акустических измерений.

Интегральное изменение интенсивности излучения разряда, по спектру и объему пузырька с плазмой, исследовалось с помощью фотодиода для видимого света BS520. Излучение разряда фокусировалось с помощью собирающей линзы (14) на фотодиод (18), подключенный к 4-канальному осциллографу АКIP-4126/3А-Х (19). Время отклика схемы фотодиода исследовалось с использованием импульсного источника света, модулированного прямоугольным импульсом с частотой до 20 кГц и длительностью времени нарастания около 20 мкс. Измерения показали, что записанный сигнал хорошо реагирует на модулирующий сигнал, и что измеренные зависимости интенсивности излучения разряда от времени записаны корректно.

Разряд визуализировался с помощью высокоскоростной видеокамеры (21) Phantom MIRO M 310 (максимальная частота кадров при максимальном разрешении составляет 3200, максимальная частота кадров при уменьшенном разрешении — $1,2 \times 10^5$ кадров в секунду, минимальное время экспозиции — 1 мкс).

Измерения с меньшей экспозицией выполнялись с помощью 9-кадровой наносекундной видеокамеры К-011, с наименьшей экспозицией и временем между кадрами — 0,1 мкс.

Для детектирования звуковых колебаний (частотный диапазон 50-15000 Гц) в газе над поверхностью жидкости внутри реактора использовался электретный микрофон (20). Микрофон подключен к газовому пространству с помощью трубки, расположенной в верхней части реактора. Поскольку звуковой сигнал до микрофона должен проходить через газовый слой над поверхностью жидкости, а также через соединительную трубку, возникает задержка относительно момента зажигания разряда. В наших условиях эта задержка не превышала 1 мс. Микрофон подключен к 4-канальному осциллографу АКIP-4126/3А-Х (19).

Все устройства синхронизированы с моментом зажигания разряда с помощью оптического датчика синхронизации (22) (при возникновении разряда датчик выдает прямоугольный импульс длительностью 5 мкс и фронт подъема 40 нс). Все устройства срабатывали по фронту подъема синхроимпульса.

Описание Шлирен метода.

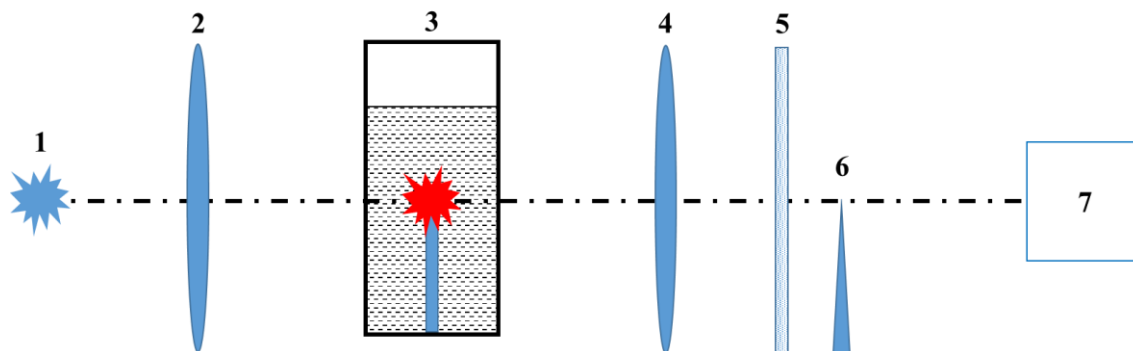


Рис. 2.4. Схема Шлирен метода.

Для визуализации градиента плотности среды, возникающего в ходе быстрых процессов в эксперименте, построена оптическая схема на основе метода Шлирена (рис. 2.4). В качестве источника освещения разряда используется неодимовый лазер с длиной волны 532 нм, лишенный стандартной коллимирующей оптики (1). Лазерное излучение коллимируется линзой с фокусным расстоянием 80 мм (2) в плоский пучок диаметром 20 мм. Этот пучок освещает область вокруг антенны, расположенной в цилиндрической кварцевой камере (3), заполненной жидкостью. Излучение, проходящее через камеру, собирается линзой диаметром 50 мм (4) с фокусным расстоянием 60 мм. Для фильтрации собственного излучения плазмы за линзой используется желто-зеленый стеклянный фильтр ЖЗ-1 с максимальной передачей при длине волны 540 нм (5). После прохождения через нож Фуко (6), излучение детектируется высокоскоростной камерой (7).

Поскольку оптическая система, включающая цилиндрический сосуд с жидкостью, имеющей коэффициент преломления, отличный от единицы, обладает значительным астигматизмом, освещающее излучение, проходящее через наблюдаемую область, фокусируется в двух плоскостях, удаленных друг от друга. Горизонтально ориентированный нож Фуко (6) был расположен на меридиональной фокальной плоскости, так как сагиттальный пучок теряет ~85% (оценочное значение) своей интенсивности при виньетировании на линзе 3, и освещение, которое он вводит, не мешает наблюдениям.

Описание метода теневой фотографии.

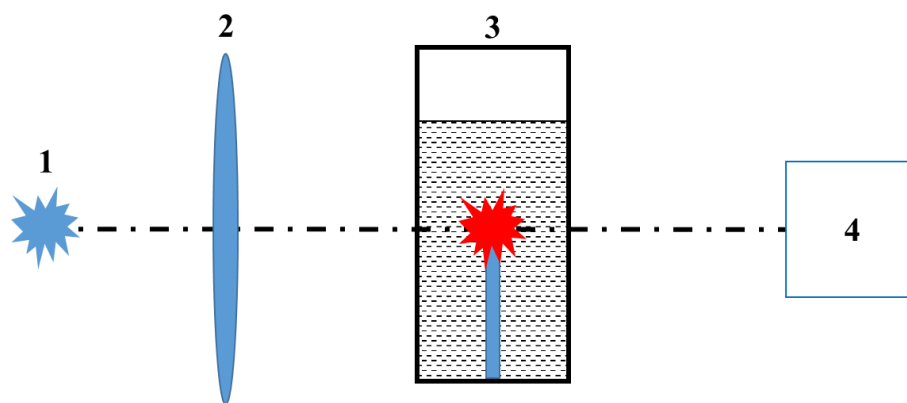


Рис. 2.5. Схема метода теневой фотографии.

Оптическая схема метода теневой съемки (рис. 2.5), использовалась для визуализации градиента плотности среды менее быстрых процессов. В качестве источника освещения разряда используется светодиодный фонарик (1). Излучение из фонарика коллимируется линзой с фокусным расстоянием 80 мм (2) в плоский пучок диаметром 50 мм. Этот пучок освещает область вокруг антенны, расположенной в цилиндрической кварцевой камере (3), заполненной жидкостью. Далее излучение попадает на высокоскоростную камеру (4).

Описание методов исследования газофазных продуктов

Газофазные продукты плазмохимических реакций отделялись от паров жидкости с помощью водяного холодильника (22), скорость образования газофазных продуктов измерялась с помощью расходомера (23) и состав продуктов определялся с помощью газового хроматографа ПИА (24) с катарометрическим детектором.

Анализ перманентных газов проводился на двух колонках, подключенных к катарометру. Водород, кислород, азот, метан и оксид углерода на капиллярной колонке с молекулярными ситами типа NaX (13A), а углекислый газ, ацетилен, этилен, этан на колонке с полимерным сорбентом Hayesep N. Для защиты колонок от отравления газами, хроматограф оснащен предколонками Hayesep S 0,2м. В качестве газа-носителя использовали аргон. Идентификацию продуктов осуществляли по индивидуальным веществам Калибровку детекторов выполняли по индивидуальным компонентам и по готовым калибровочным газовым смесям. Отбор проб осуществлялся шприцом Жане.

Глава 3. Картина физических процессов в микроволновом разряде в жидких диэлектриках

§ 3.1 Начальные стадии микроволнового разряда в жидких углеводородах

Микроволновые разряды в жидкостях представляют собой перспективное направление в исследовании физико-химических процессов, которые используются для решения ряда прикладных задач, таких как производство водорода, очистка жидкостей и получение наноматериалов. К настоящему времени накоплено значительное количество данных о процессах, происходящих в микроволновых разрядах в жидких углеводородах, таких как газообразные и твердые продукты, а также механизмы, отвечающие за их образование в плазме. Исследования показали, что твердые частицы, образующиеся в процессе разряда, приобретают отрицательный заряд, что может существенно влиять на динамику плазменных процессов и образования газообразных и твердофазных продуктов.

Несмотря на значительный прогресс в изучении продуктов, образующихся во время горения микроволновых разрядов, и механизмов их образования, начальные стадии формирования разряда, которые могут пролить свет на фундаментальные физические процессы в плазме, остаются слабо изученными. Эти этапы играют важную роль в понимании природы плазмы и взаимодействия разряда с жидкой средой. Изучение этих процессов важно для углубленного понимания механизмов разряда и разработки новых технологий, использующих микроволновую плазму в различных областях науки и техники.

Текущее исследование проведено для понимания начальных стадий микроволнового разряда в жидких углеводородах на примере нефтяного растворителя Нефрас С2 80/120 при атмосферном давлении. В работе использовался реактор типа А (рис. 2.3). Часть антенны, выходящая в реактор, изготовлена из молибденового стержня диаметром 2,0 мм. Наконечник антенны имел закругленную форму. Для исследования начальных стадий микроволнового разряда в жидкости основная часть данных получена при значениях падающей мощности 200-300 Вт. В ходе исследования получены осциллограммы сигнала с фотодиода, фотографии разряда с высокоскоростной камеры и разрешенные во времени спектры разряда.

Осциллограммы сигнала с фотодиода дают развернутую картину изменения интегральной интенсивности излучения разряда во времени. На рисунке 3.1 приведен пример осциллограммы сигнала с фотодиода. Сигнал представляет собой случайно распределенную во времени последовательность пиков разной интенсивности и формы. Обращает на себя внимание начальный участок импульса излучения, который наблюдается практически во всех случаях: резкое усиление излучения, затем спад и снова усиление. Можно было бы считать, что это связано с

некоторой задержкой импульса синхронизации относительно момента зажигания разряда. Однако рис. 3.1 показывает, что это не так, поскольку последующие импульсы излучения имеют такой же участок и он не связан с импульсом синхронизации.

Единичный импульс излучения представляет собой микроволновый разряд в пузырьке газа, с момента его возникновения до момента его отрыва от кончика антенны, в момент отрыва микроволновая плазма исчезает. Считается, что пузырек с плазмой отрывается от кончика антенны, в момент, когда равнодействующая сил тяжести, Архимеда и поверхностного натяжения равны. Эти силы определяют максимальный размер пузырька, по достижении которого пузырек отрывается от кончика антенны и разряд в нем исчезает.

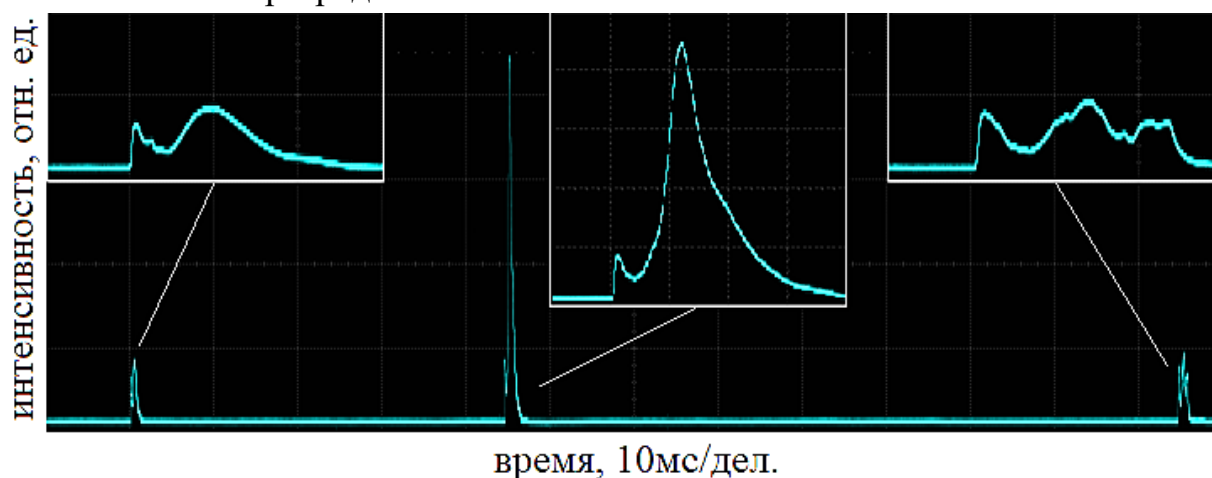


Рисунок 3.1 Осциллограмма последовательных световых импульсов. Вставки показывают формы световых сигналов на временной шкале 0,5 мс на деление (падающая мощность 300 Вт) [A1].

Оценка размера газового пузыря в жидкости до его отделения от антенны может быть выполнена с использованием уравнения равенства сил тяжести, поверхностного натяжения и архимедовой силы [A1]. Это уравнение дает формулу для расчета диаметра пузыря:

$$d = \sqrt[3]{\frac{6d_0\sigma}{g(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}})}} \quad (3.1)$$

где d_0 — диаметр антенны, σ — поверхностное натяжение жидкости, $\rho_{\text{г}}$ — плотность газа внутри пузыря, $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкости вокруг пузыря. При $d_0 = 2$ мм, нефрасе в качестве жидкости, водороде в качестве основного газа в пузыре, и используя $g = 9,8$ м/с², $\sigma = 20,8$ мН/м, $\rho_{\text{ж}} = 700$ кг/м³, $\rho_{\text{г}} = 0,08987$ кг/м³, оценка диаметра пузыря дает значение 3 мм. Это совпадает с размерами пузырей, полученными в экспериментах. Поскольку плотность газа намного ниже плотности жидкости, размер пузыря практически не зависит от состава газа (отметим, что водород должен преобладать в газе во время горения разряда согласно [58]). Поэтому можно предположить, что продолжительность жизни пузыря на антенне

определяется процессом испарения жидкости, поступающей в пузырь. Расчеты с использованием двумерной модели показали, что время притока газа в пузырь связано с разницей температур между жидкостью и газом, нагреваемым плазмой [36]. Характерное время нагрева газа и, соответственно, разницы температур определяется теплопроводностью и составляет около 1 мс. Это время соответствует продолжительности существования плазменного образования на конце антенны, как определено фотодиодом.

Минимальная длительность импульса излучения (рис. 3.2а) составляет примерно 0,4 мс. Уменьшение времени существования пузырька с плазмой, при увеличении мощности, связано с увеличением роста размеров пузырька до максимальных размеров. По мере увеличения подаваемой мощности продолжительность импульса уменьшается (см. таблицу 3.1).

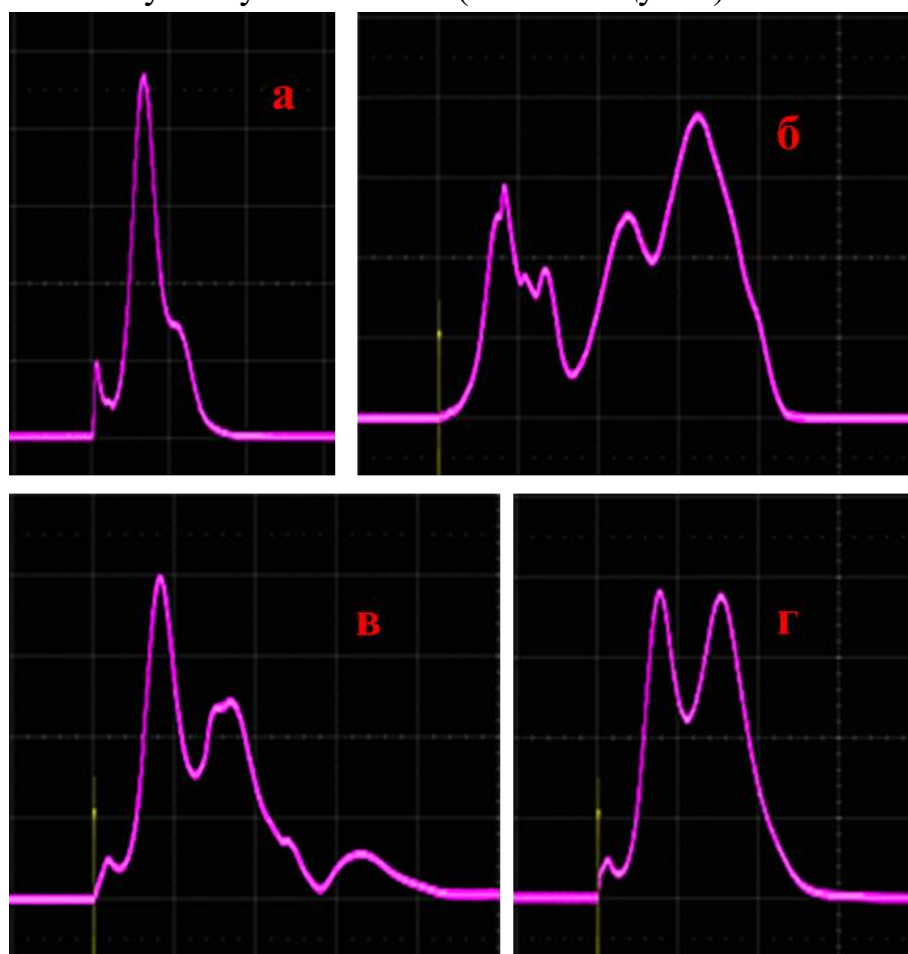


Рисунок 3.2 Осциллограммы различных форм первого светового импульса на временной шкале 1,0 мс на деление (падающая мощность 200 Вт) [A1].

Еще один эффект, хорошо проявляющийся при увеличении падающей мощности, заключается в наложении одиночных импульсов друг на друга (рис. 3.2 б,в,г). Это можно интерпретировать как инициирование последовательности плазменных пузырьков, возникающих в момент отрыва предыдущего. Такие последовательности появляются случайным образом.

Таблица 3.1 Соотношение между длительностью импульса и падающей мощностью [A1].

Падающая мощность, Вт	200	300	600
Длительность импульса, мс	1	0,6	0,4

Результаты, представленные выше, согласуются с данными, полученными с помощью высокоскоростной видеокамеры (Рис. 3.3): разряд существует примерно 1 мс, после чего следует пауза. Изучение микроволнового разряда в жидком н-додекане с помощью видеокамеры можно найти в [24].

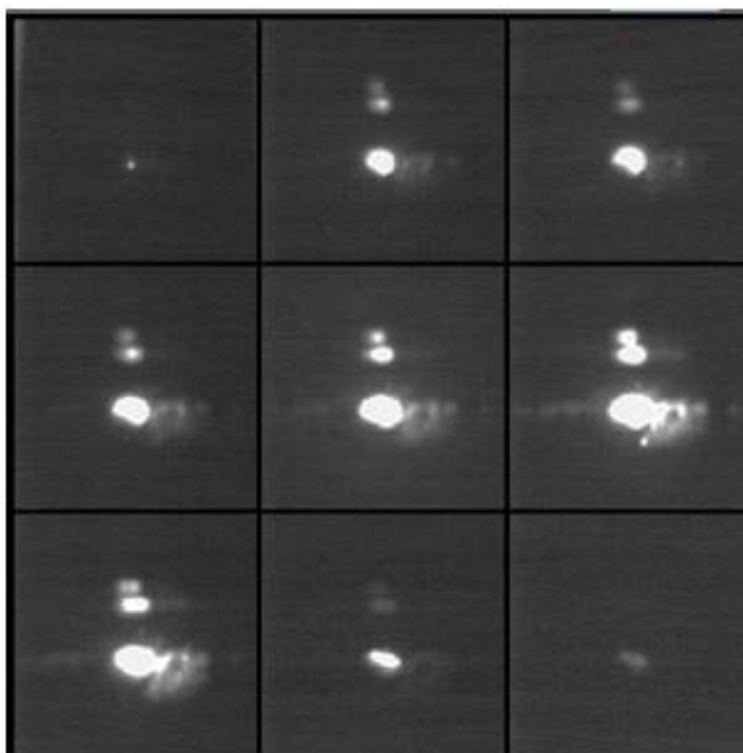


Рис. 3.3 Фотографии разряда с длительностью кадра 1 мкс и паузой 100 мкс. В верхней части каждого кадра можно увидеть отражение разряда от поверхности жидкости [A1].

Исследование эмиссии разряда в Нефрасе C2 80/120 с выдержкой 1 мс, показывает, что спектры содержат полосы Свана, переход $C_2(d^3\Pi_g - a^3\Pi_u)$ с полосами $\Delta v = 0$ (максимум при 516,5 нм), $\Delta v = 1$ (максимум при 563,5 нм), $\Delta v = -1$ (максимум при 473,7 нм), $\Delta v = -2$. Полоса при 436,5 нм перекрывается с полосой эмиссии СН при 431,2 нм (СН переход $CH(A^2\Delta - X^2\Pi)$). (переход $C_2(a^3\Pi_u)$). Кроме того, наблюдаются линии водорода H_α (656,2 нм) и, в некоторых случаях, эмиссия иона C^+ при 590 нм (Рис. 3.4). В то время как в спектрах, снятых за первую 1 мс не наблюдается эмиссия от широкополосного континуума, такой континуум

виден в спектрах, усредненных по времени, этот эффект подробно рассмотрен в [A7]. Наличие линий атомов и ионов в эмиссионном спектре указывает на значительную роль электронного удара. Это подтверждается расчетами, приведенными в [24, 59], где изучалось сравнительное влияние термических и электронных процессов во времени, показывая, что при времени менее 1 мс преобладают процессы, инициированные электронным ударом. Отметим, что при длительном времени работы широкополосный континуум проявляется в спектрах, линии водорода исчезают, и разложение углеводорода происходит термически. В ряде случаев широкополосный спектр также наблюдался на начальных стадиях развития разряда, когда после многократного включения разряда твердые частицы, образовавшиеся в предыдущих разрядах, могли попадать в разряд.

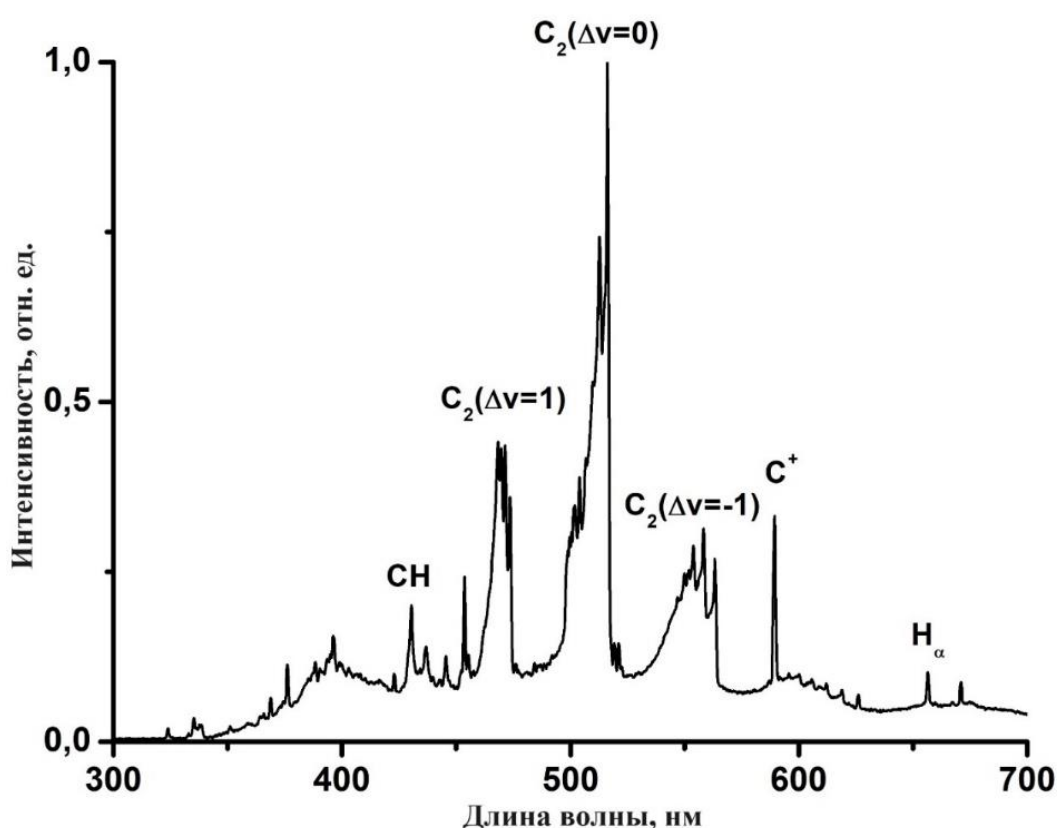


Рис. 3.4 Эмиссионный спектр разряда с 1 мс экспозицией [A1].

§ 3.2 Начальные стадии микроволнового разряда в жидких углеводородах с барботажем аргона

Для получения микроволновых разрядов в жидкости часто используют метод барботажа, который заключается в искусственном создании пузырьков газа в жидкости. Этот подход облегчает возникновение разряда и может использоваться для разложения вводимого газа. Настоящая работа направлена на изучение начальных стадий микроволновых разрядов в жидкости с использованием

барботажа аргона, данное исследование расширяет представление о механизмах микроволновых разрядов в жидкости.

Для исследования начальных стадий микроволнового разряда в Нефрасе С2 80/120, при атмосферном давлении над жидкостью, с барботажем аргона использовался реактор типа А (рис. 2.3). В качестве антенны использовалась стальная трубка, с заужением на конце, внешний и внутренний диаметр трубки равны 2 мм и 1 мм соответственно. Через трубку в жидкость подавался аргон, расходом 6 мл/мин, для искусственного создания пузырей внутри жидкости. Исследования проводились при падающей мощности 250 Вт. В ходе исследования получены осциллограммы сигнала с фотодиода, фотографии разряда с высокоскоростной камеры и разрешенные во времени спектры разряда.

Начальные стадии и развитие микроволнового разряда во времени иллюстрируют рис. 3.5, 3.6 и 3.7. Рисунок 3.5, показывает изменение во времени интегральной по объему и спектру интенсивности излучения разряда. Он показывает, что разряд нестационарен и представляет собой последовательность микроразрядов.

Рисунок 3.6 показывает поведение во времени разряда в два момента его развития. Рис. 3.6 иллюстрирует начальную стадию зажигания первого разряда, который горит непрерывно на протяжении 50 мс, плавно меняя форму разрядной области на цилиндрическую. На первой фотографии виден всплывающий пузырь аргона, а в нижней части этой фотографии видна антенна (диаметр 2 мм). Начиная со второго кадра, происходит рост газового пузыря с плазмой. Оценки показывают, что скорость роста радиуса пузырька не постоянна во времени и в первый момент она составляет: 3 м/с за первые 100 мкс с момента появления разряда, далее уменьшается до 0,9 м/с через 2 мс с момента появления разряда. Полученные скорости роста радиуса пузырька на порядок ниже скоростей роста пузырька газа в аналогичных разрядах без барботажа. Последнее объясняется тем, что пары углеводорода разбавлены аргоном и, соответственно, рост числа частиц в пузыре из-за разложения меньше, чем в чистом углеводороде.

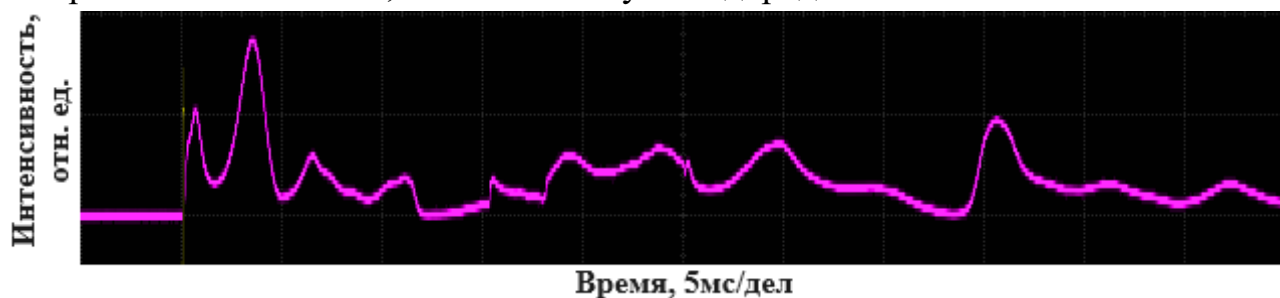


Рис. 3.5 Развертка во времени сигнала с фотодиода [А3].

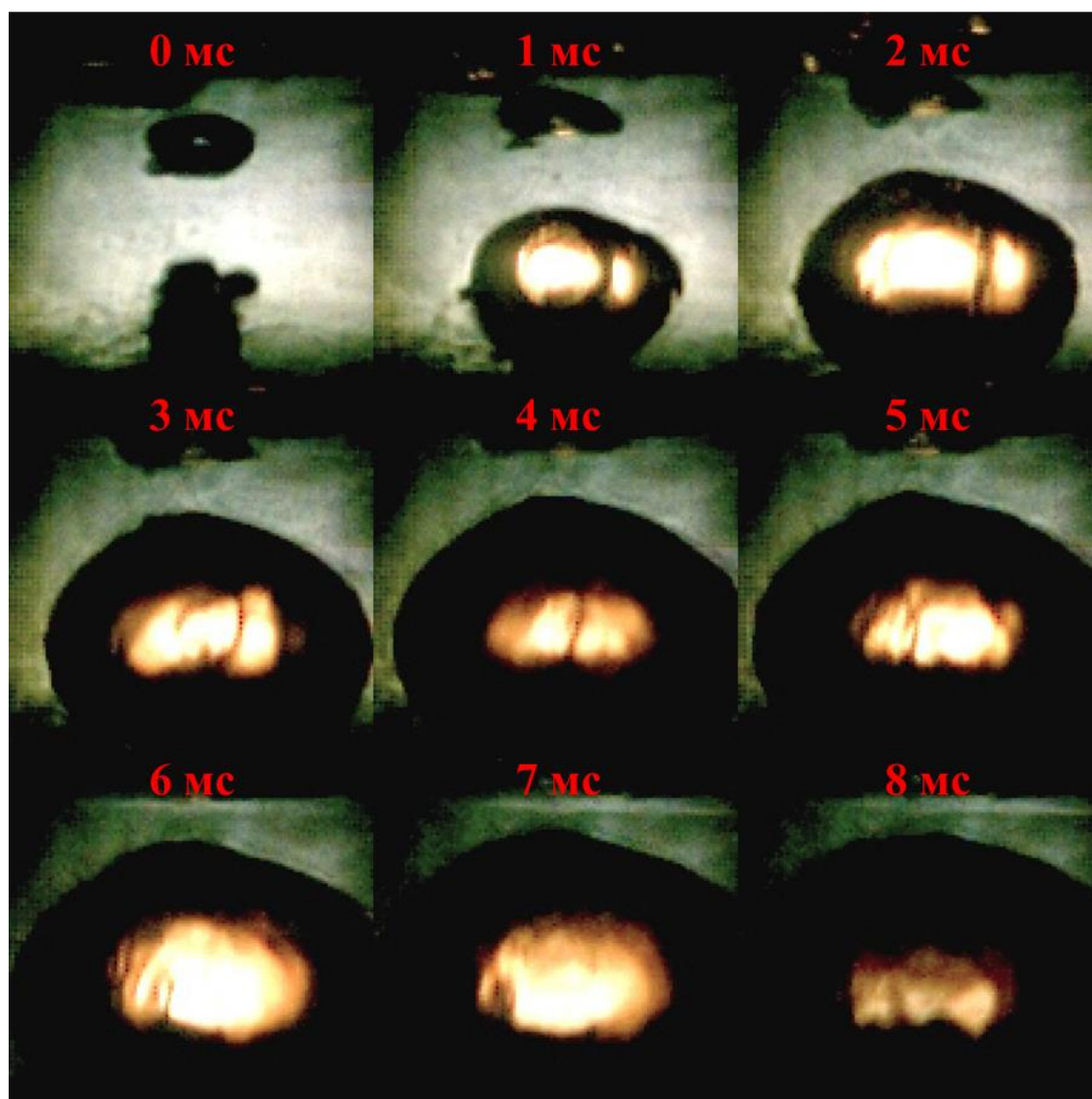


Рис. 3.6 Теневые фотографии разряда, демонстрирующая развитие первого разряда (время экспозиции 0,9 мкс, время между кадрами 1 мс) [А3].

Рис. 3.7 иллюстрирует повторный разряд, появившийся через 55 мс с момента появления первого разряда. Развитие повторного разряда отличается, это связано с тем, что среда, в которой загорается разряд, изменилась из-за появления в ней углеродсодержащих частиц. Кроме того, разряд загорается у конца антенны, разогретой в предыдущий период времени. Это приводит к увеличению скорости потока дополнительного газа в канале антенны, увеличению скорости образования пара углеводорода и к появлению столбообразного потока газа [26]. Это видно на первом кадре рис. 3.7. В верхней части фотографий видны светящиеся области, которые являются отражением разряда от поверхности жидкости.

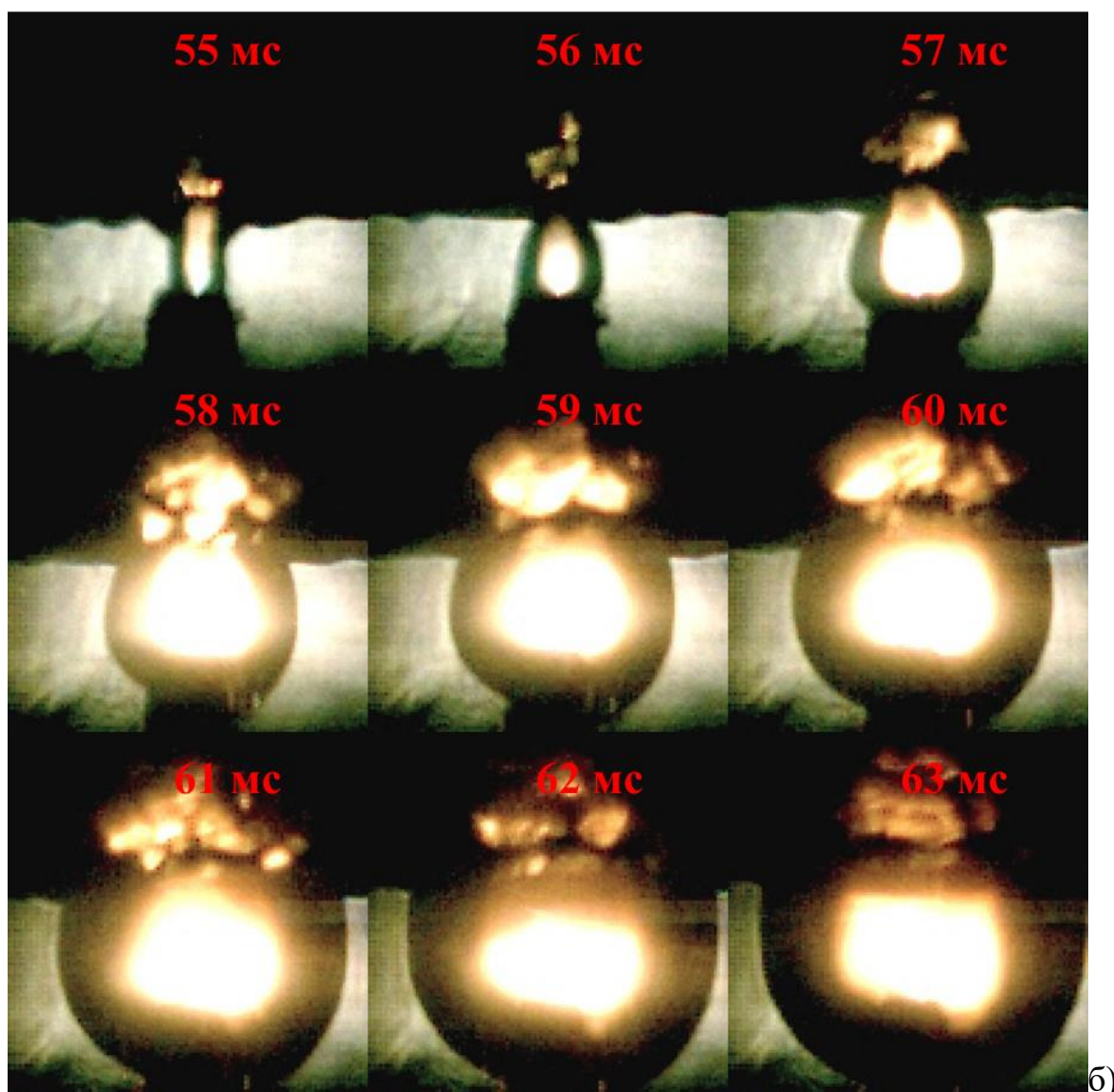


Рис.3.7 Теневые фотографии разряда, демонстрирующая развитие повторного разряда через 50 мс после первого зажигания (время экспозиции 0,9 мкс, время между кадрами 1 мс) [А3].

На рисунке 3.8 приведен спектр излучения разряда, полученный с выдержкой 1 мс. Спектры с 1 мс разрешением, полученные для разряда в Нефрасе С2 80/120 с барботажем аргона, аналогичны спектрам без барботажа (рис. 3.4). На спектрах разряда видны молекулярные полосы Свана и СН, а также присутствуют линии H_{α} и иона углерода. Наличие небольшого излучения широкополосного континуума, объясняется наличием углеродных частиц в жидкости после предыдущего зажигания разряда.

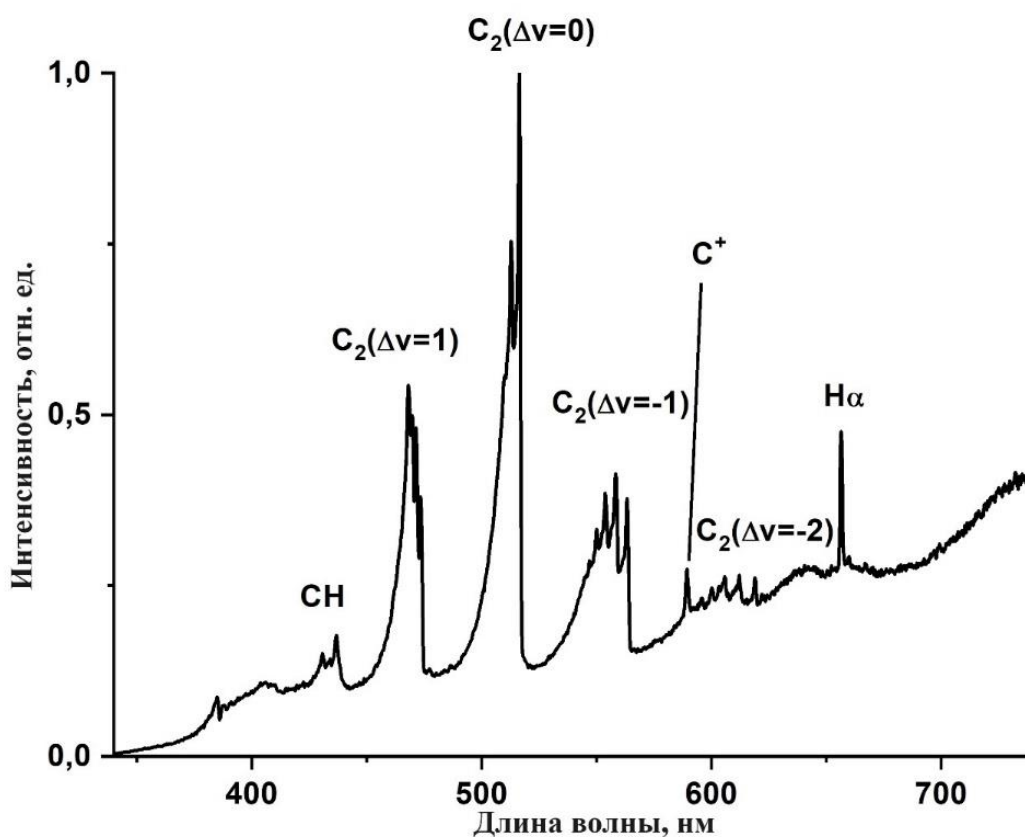


Рис. 3.8. Эмиссионный спектр разряда в нефрасе с барботажем аргона [А3].

§ 3.3 Влияние конфигурации электрода на специфику существования разряда

Для изучения формирования и изменения микроволнового разряда во времени использовался реактор типа А (рис. 2.3) с молибденовыми антеннами с коническим и закругленным концом (диаметр антенны составляет 2 мм).

Поскольку основной задачей исследования являлось изучение начальных стадий развития разряда, то основная часть измерений проводилась при минимальных падающих мощностях, достаточных для зажигания разряда. Проведенные ранее [26] расчеты показали, что в зависимости от падающей мощности возможны несколько режимов развития разряда. Первый режим реализуется при малых мощностях, возникающий разряд концентрируется вблизи электрода и гаснет вблизи него. При средних мощностях от антенны отрывается газовый пузырек с плазмой и всплывает к поверхности жидкости, а при больших мощностях на конце антенны по направлению к поверхности формируется газовый столб. В настоящей работе в основном реализован первый режим.

Микроволновый разряд в жидких углеводородах возникает в газовом пузырьке, образуемом в области с достаточной для этого напряженностью микроволнового поля. В данной работе источником образования пузырьков являлся нагрев торца антенны и испарение жидкости в этой области. Образование пузырька на торце антенны проиллюстрировано на рис. 3.9. Скорость всплытия

образовавшегося газового пузырька составляет 30 см/с. Это значение качественно согласуется со значением скорости всплытия, рассчитанным в рамках двумерного моделирования микроволнового разряда в жидком углеводороде [26].

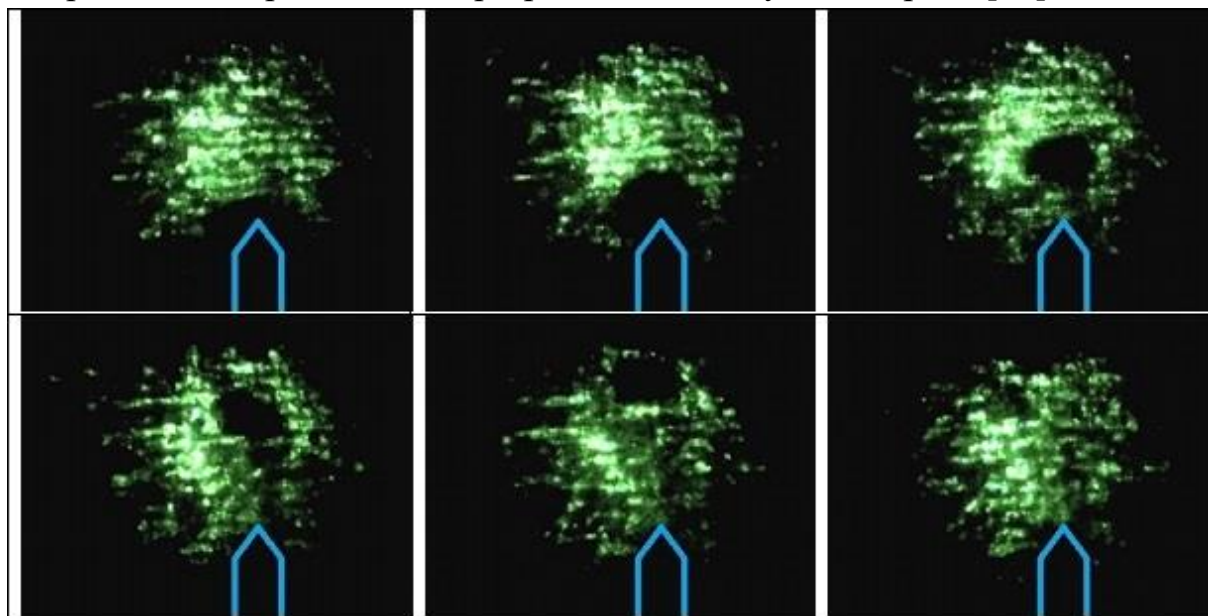


Рис. 3.9 Образование газового пузыря на кончике антенны (Шлирен-фотография).
Время между кадрами 6 мс, время экспозиции 2 мкс [A2].

Для изучения образования и изменения микроволнового разряда во времени с использованием антенн с коническим и закругленным концом (диаметр антенны 2 мм) использовался метод теневой фотографии с помощью высокоскоростной видеокамеры.

На рис. 3.10а и 3.11а представлены серии теневых фотографий разряда с коническим и закругленным концом. На рис. 3.10б и 3.11б приведены осциллограммы изменения интегрального излучения разряда, детектируемые фотодиодом.

На рисунке 3.10а видно, что в случае разряда с конической антенной разряд не меняет своего положения во времени относительно антенны и остается прикрепленным к вершине конуса. Это объясняется тем, что в этой области микроволновое поле максимально. Усиление поля вблизи кончика также объясняет тот факт, что при выбранной падающей мощности обеспечивается практически непрерывное горение разряда. Ячеистая структура изображения обусловлена тем, что регистрация светового излучения разряда производилась через сетчатый металлический экран с размером ячейки 0,5 мм.

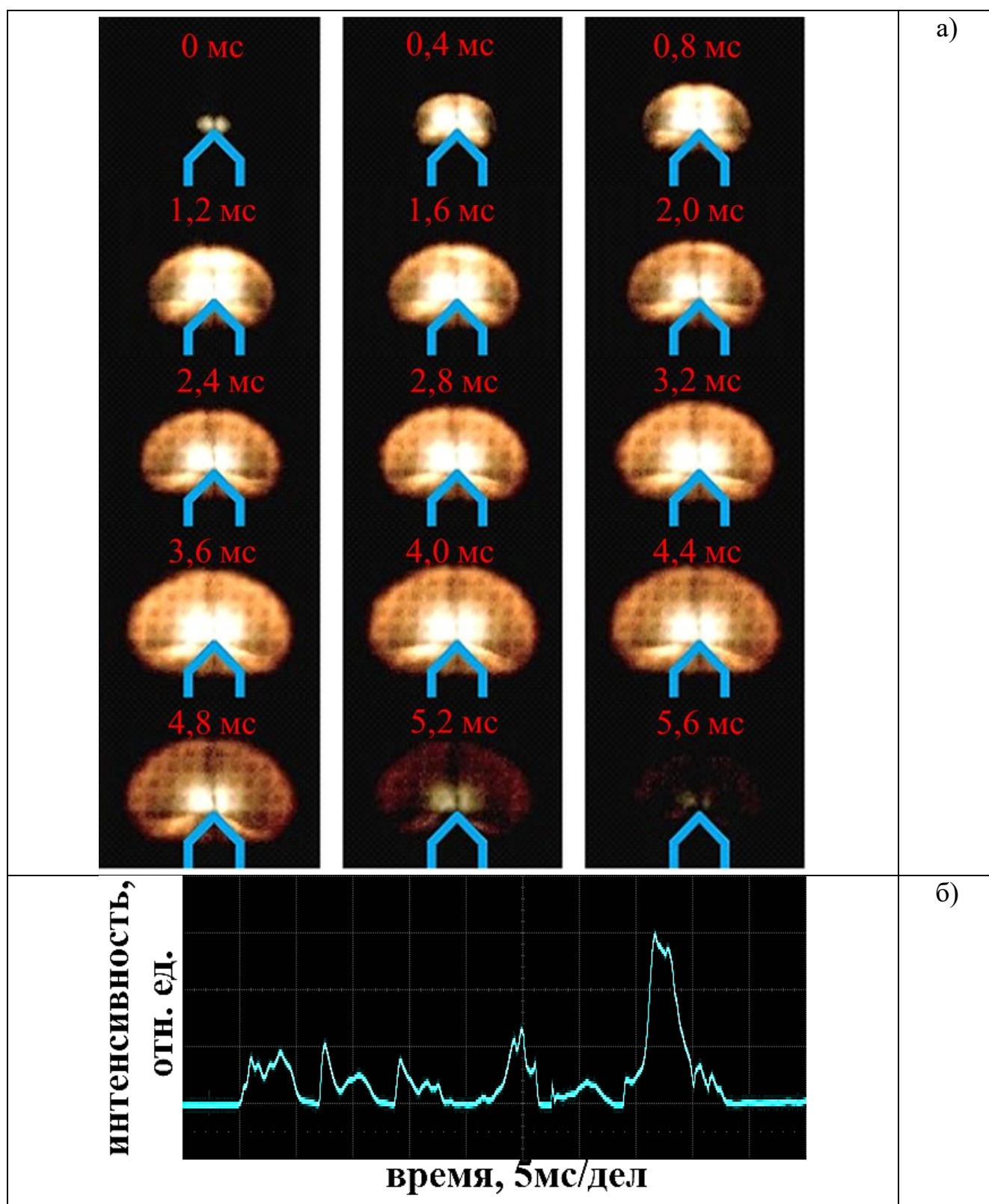


Рис. 3.10 (а) Фотографии микроволнового разряда на поверхности конической антенны при падающей мощности 180 Вт (положение антенны схематически показано на каждой фотографии, временной интервал между кадрами составляет 400 мкс, время экспозиции — 89 мкс, длительность горения разряда от зажигания до погасания — 5,6 мс). (б) Осциллограмма сигнала с фотодиода

(последовательность фотографий на рис. 3.10 а соответствует первому импульсу светового излучения на рис. 3.10 б) [A2].

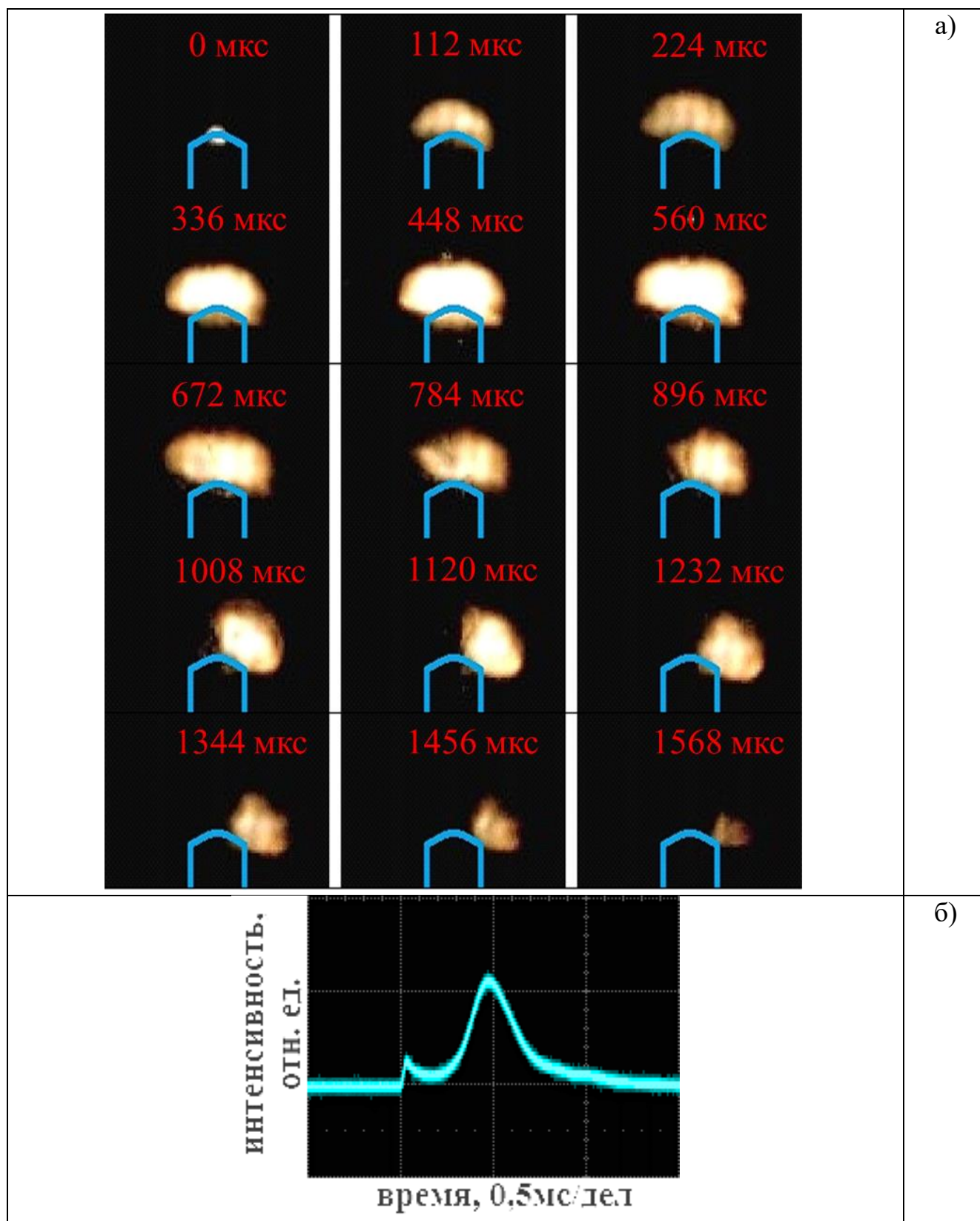


Рис. 3.11 (а) Фотографии микроволнового разряда вблизи поверхности антенны с закругленным кончиком при падающей мощности 180 Вт (расположение антенны схематически показано на каждой фотографии). Временной интервал между

кадрами составляет 112 мкс, время экспозиции — 25 мкс, а временной интервал от зажигания разряда до погасания — 1,6 мс. (б) Осциллограмма сигнала с фотодиода (соответствует последовательности фотографий на рис. 3.11 а) [А2].

Оценки показали, что скорость роста радиуса светящейся плазменной области за первые 100 мкс составляет 5 м/с (скорость роста объема соответственно 5,23 мм³/мс), скорость роста радиуса светящейся плазменной области за первые 1 мс составляет 2 м/с (скорость роста объема соответственно 33,5 мм³/мс). Максимальный диаметр газового пузырька составляет 6 мм. Совершенно иную картину развития разряда можно наблюдать при использовании антенны с закругленным концом (рис. 3.11). Разряд перемещается во времени вдоль поверхности антенны (рис. 3.11 а). Смещение связано с локальным увеличением напряженности микроволнового поля как за счет шероховатости поверхности, так и за счет осаждения на ней углеродных частиц. При той же падающей мощности, что и в случае конической антенны, отсутствие усиления поля на острие не позволяет получить уединенный разряд на антенне. (рис. 3.10 б).

§ 3.4 Звуковые колебания над поверхностью жидкости после возникновения разряда

Возникновение разряда в жидкости сопровождается звуковыми колебаниями, для исследования звуковых колебаний над поверхностью жидкости устанавливали микрофон, подключенный к осциллографу. Влияние звуковых колебаний на пузырек с газом после отрыва от кончика антенны исследовались высокоскоростной камерой с помощью метода теневой фотографии. Использовался реактор типа А (рис. 2.3) с молибденовой антенной, диаметром 2 мм с конусным концом.

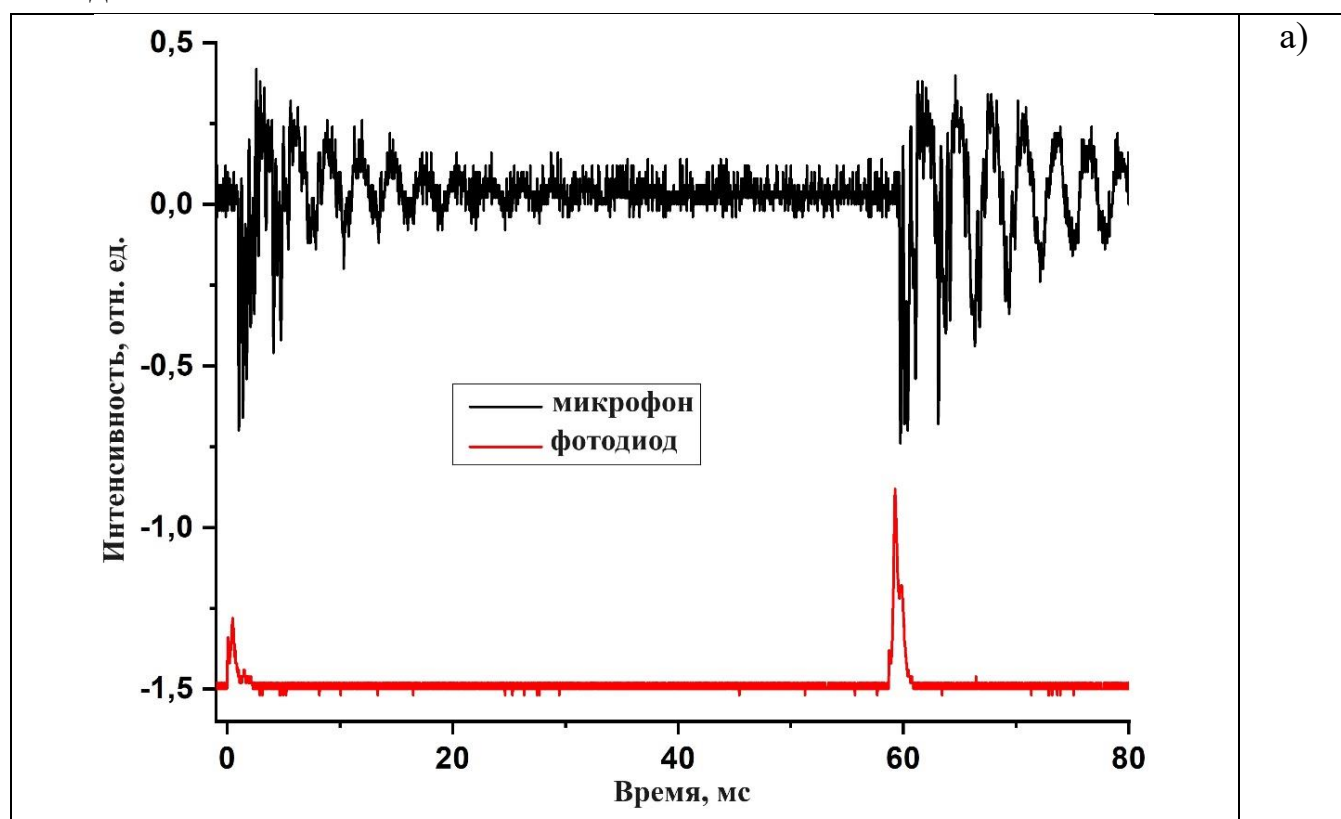
Используя микрофон, подключенный к газовому пространству над поверхностью жидкости в реакторе, показано, что при зажигании разряда в реакторе возбуждаются акустические колебания. На рисунках 3.12 а и 3.12 б показано, что колебания возникают при каждом зажигании разряда. После каждого появления светового сигнала на фотодиоде (красная линия), возникает звуковой сигнал на микрофоне (черная линия).

Сгенерированные звуковые сигналы находились в трех частотных диапазонах: 2,0-3,3 кГц, 300-400 Гц и 125-140 Гц (рис. 3.12). Используя звуковой генератор и звуковой излучатель, размещенный в реакторе, частично заполненном жидкостью, показано, что частоты в диапазонах 2,0-3,3 кГц и 300-400 Гц являются собственными резонансными частотами реактора, которые зависят от соотношения высоты жидкого и газового столбов в реакторе. Из-за низкой эффективности

звукового излучателя на частотах 125-140 Гц, не удалось определить эту частоту как одну из резонансных частот реактора.

Генерацию звуковых вибраций можно объяснить возбуждением ударной волны, которая возникает при пробое и появлении разряда. Известно, что ударные волны возникают в разрядах при электрическом пробое (см., например, [60-66]).

Звуковые вибрации приводят к смешиванию газовых компонентов в пространстве над поверхностью жидкости. Колебания в частотных диапазонах 2,0-3,3 кГц и 300-400 Гц затухают путем покрытия внутренней поверхности реактора полиуретановой пеной и пленкой из пенополистирола. Колебания на частотах 125-140 Гц не удавалось подавить (рис. 3.12в). Ударная волна, генерируемая при зажигании разряда, может очищать поверхность антенны от углеродных частиц, осевших на ней.



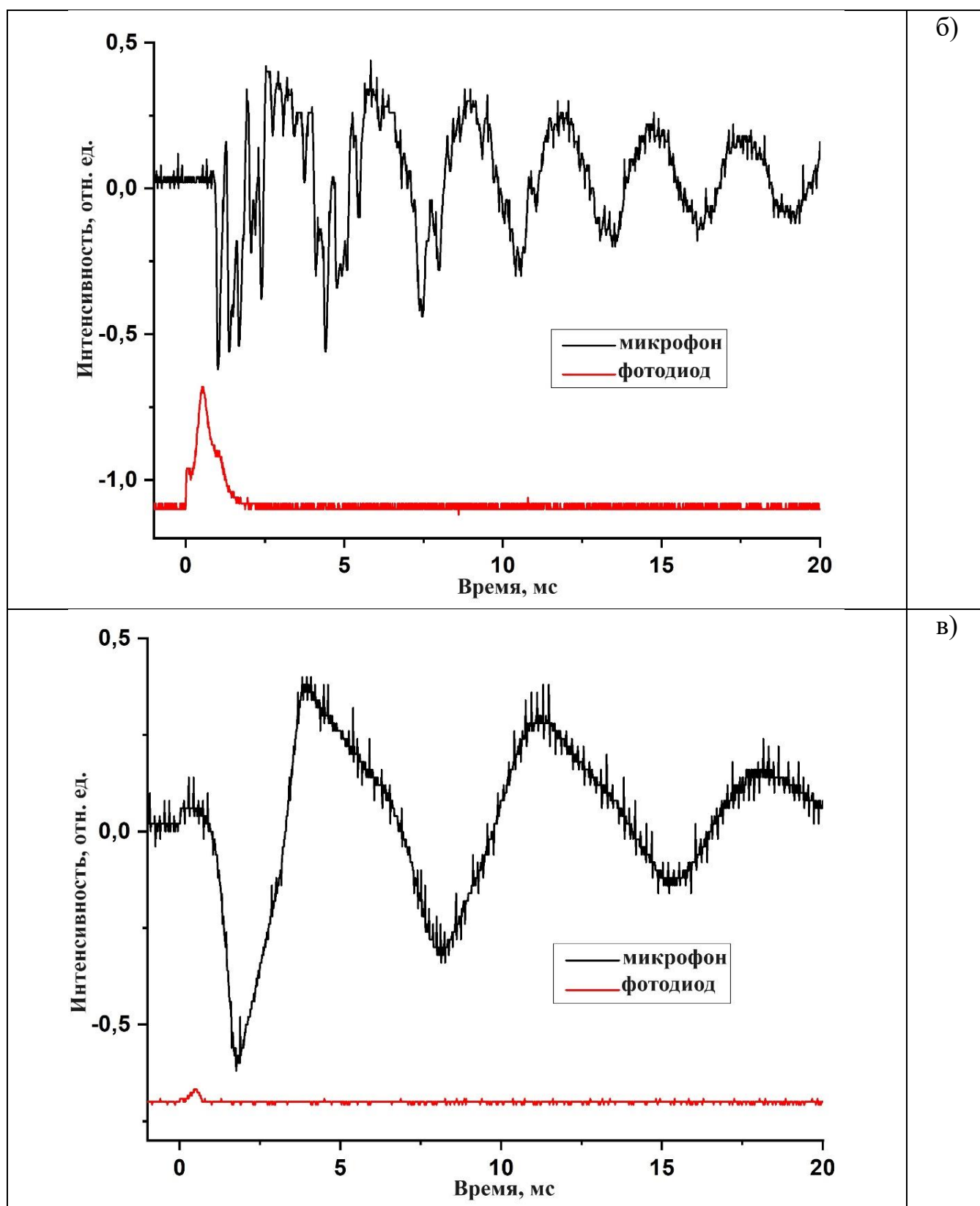


Рис. 3.12 Примеры осциллограмм звуковых сигналов (верхние кривые на каждом изображении) и сигналов от фотодиода (нижние кривые на каждом изображении).

а) Сигнал с частотой 330 Гц, с наложенным на него сигналом с частотой 2,5 кГц;

б) Сигнал с частотой 310 Гц, с наложенным на него сигналом с частотой 3,3 кГц;

в) Сигнал с частотой 136 Гц [A2].

Следует отметить, что звуковые колебания в газовом объеме приводят к колебаниям газового пузыря на антенне, формируемого разрядом. Рис. 3.13 показывает теневые фотографии, демонстрирующие колебания размера газового пузыря на конце конусного электрода при одной из собственных частот реактора (2,0 кГц) после прекращения разряда. Колебания газового пузыря во время пробоя в жидкости наблюдались, например, в [67]. Привлекает внимание тот факт, что поверхность пузыря плоская со стороны поверхности жидкости. Плоскость поверхности пузыря обусловлена отражением ударной волны от границы раздела сред.

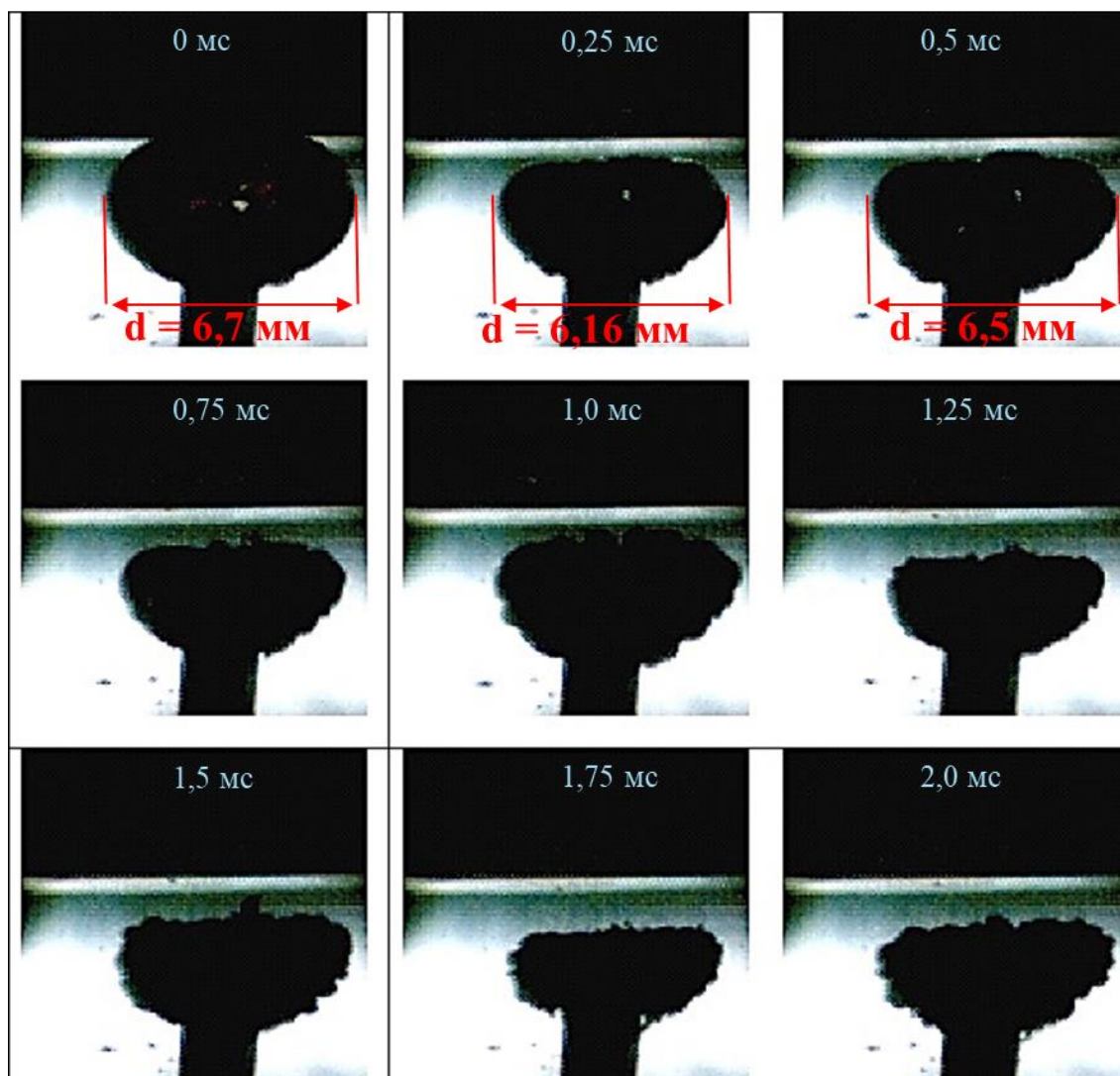


Рис. 3.13 Теневые фотографии динамики газового пузыря на поверхности конусной антенны.

Антенна окружена жидкостью. Тёмная область в верхней части фотографий показывает границу жидкости [A2].

§ 3.5 Влияние колебаний в реакторе на пузырек с газом после отрыва

Исследование влияния ударной волны на пузырек с газом, после отрыва от кончика антенны проводилось с использованием Шлирен метода и метода теневой фотографии. Использовался реактор типа А (рис. 2.3) с молибденовой антенной, диаметром 2 мм с конусным концом.

Ударная волна, отраженная от границы между жидкой и газообразной средами, приводит к тому, что после прекращения существования разряда газовый пузырь с образованными твердыми частицами отталкивается обратно к основанию антенны, а не всплывает к границе между жидкостью и газом. Это показано на рисунке 3.14 Этот процесс может привести к осаждению углеродсодержащих частиц в месте, где антенна входит в реактор. Это приводит к локальному поглощению микроволновой энергии, нагреву жидкости и ее испарению. Поглощение энергии затрудняет зажигание разряда на конце антенны.

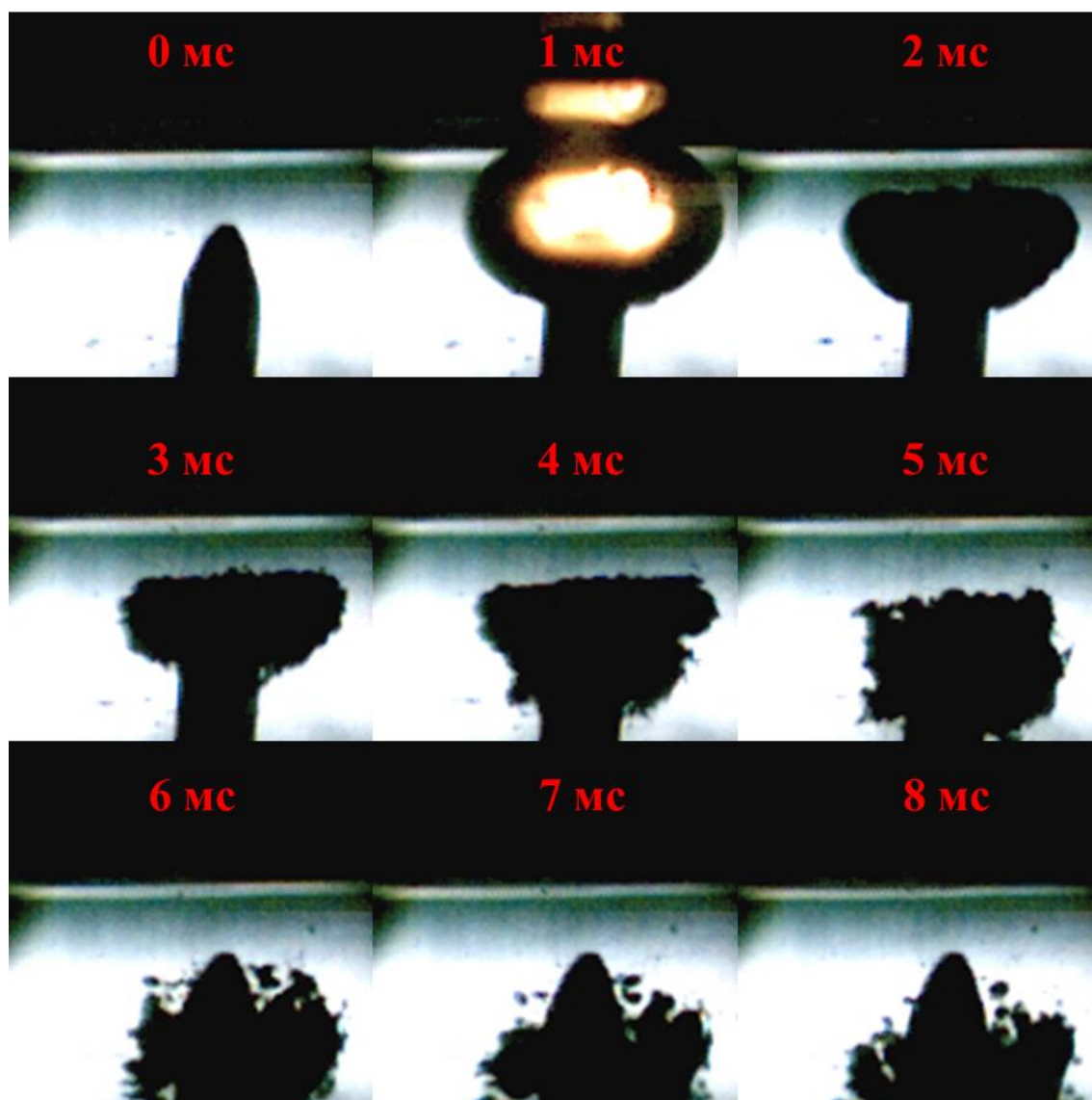


Рис. 3.14 Теневая фотография, показывающая движение газового пузыря с частицами сажи к основанию антенны. Светлая область в темной верхней части

первой фотографии — это отражение разряда с газовой стороны. Номера на кадрах указывают время с момента зажигания разряда [A2].

Формирование газового пузыря у основания антенны и его всплытие иллюстрируется на рисунке 3.15. Скорость подъема пузыря составляет 20 см/с.

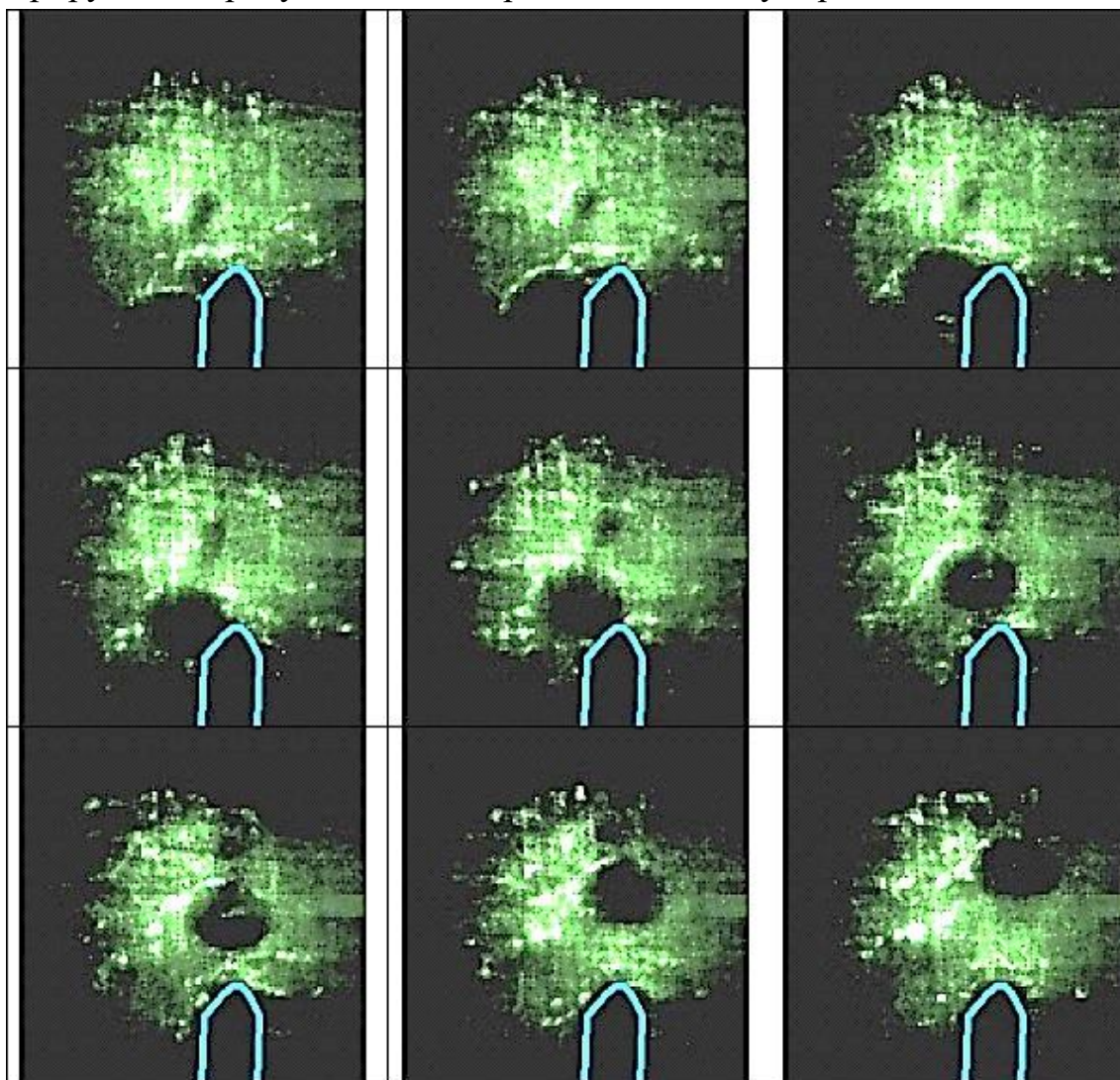


Рис. 3.15 Формирование пузыря у основания антенны (Шлиреновская фотография). Время между кадрами — 5 мс, время экспозиции — 4 мкс [A2].

На рис. 3.16 показано формирование пузыря на конце антенны при возникновении разряда, его движение вверх к поверхности жидкости и прохождение через нее. Темная линия — это граница между жидкостью и газом. Изображение границы между жидкостью и газом имеет увеличенный размер. Это связано с тем, что мениск рядом со стенкой реактора увеличивает видимую толщину границы в изображении.

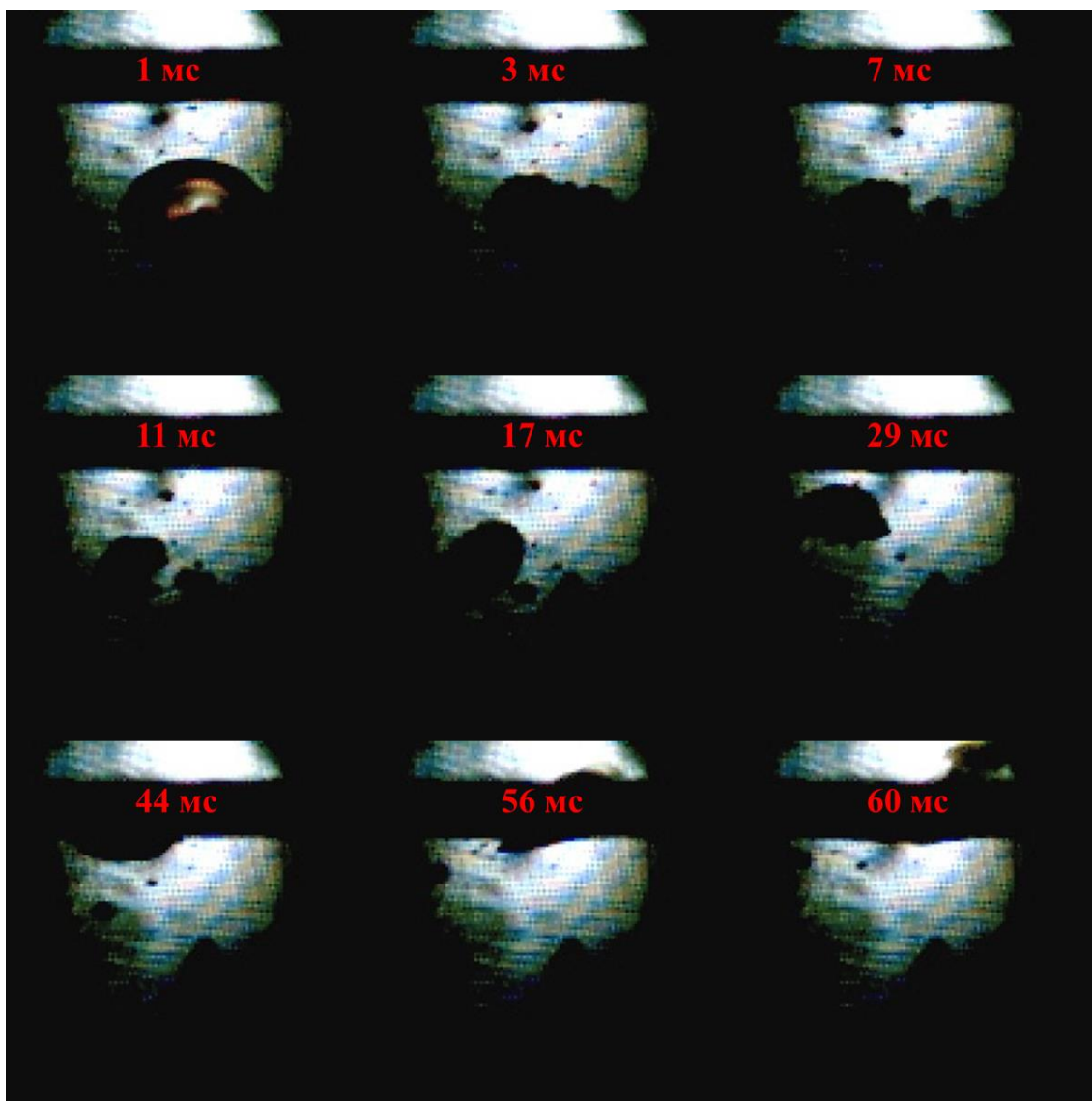


Рис. 3.16 Теневые фотографии движения газового пузыря, образованного плазмой. На снимках указано время с момента появления разряда [А2].

§ 3.6 Влияние барботажа атомарных газов на микроволновый разряд в жидких углеводородах

Как показано в [А1-А3], микроволновый разряд в жидкости нестационарен. Жидкость, в которой существует разряд, меняет свой состав за счет образования твердых углерод содержащих частиц и из-за контакта с плазмой. Для исследования влияния барботажа атомарными газами на микроволновый разряд в Нефрасе С2 80/120 в динамике проведено спектральное исследование, с использованием реактора типа А (рис. 2.3). В качестве антенны использовалась стальная трубка с коническим окончанием, внешний и внутренний диаметр трубки равны 2 мм и 1 мм соответственно. Через трубку в жидкость подавались аргон и гелий. Исследования проводились при падающей мощности 250 Вт и расходе газа 600 мл/мин.

Измерения эмиссионных спектров были проведены в разные моменты времени после зажигания разряда и показывают динамику изменений спектров с течением времени (рис. 3.17). Время регистрации одного спектра составило 250 мкс. Как отмечалось ранее, спектры излучения микроволнового разряда в жидком Нефрасе с барботажем содержат интенсивные полосы Свана (переход $C_2(d^3\Pi_g - a^3\Pi_u)$), полосы молекулы СН, атомарные линии водорода и иона углерода. В случае спектров разряда с барботажем аргона имеются атомарные линии аргона. С использованием программы Spesair 3.0® были определены вращательная и колебательная температуры электронно-возбужденных состояний молекулы C_2 , для последовательностей $\Delta v = 0$ (максимум излучения при 516,5 нм), $\Delta v = 1$ (максимум при 563,5 нм), $\Delta v = -1$ (максимум при 473,7,5 нм). На рисунке 3.18 показано изменение во времени рассчитанных вращательной и колебательной температур. Согласно [68], вращательную температуру молекулы C_2 можно отождествить с газовой температурой в условиях эксперимента. Эти линии накладываются на эмиссию непрерывного континуума, вызванного наличием частиц сажи в разряде. Видно, что интенсивность излучения широкополосного континуума увеличивается по мере горения разряда.

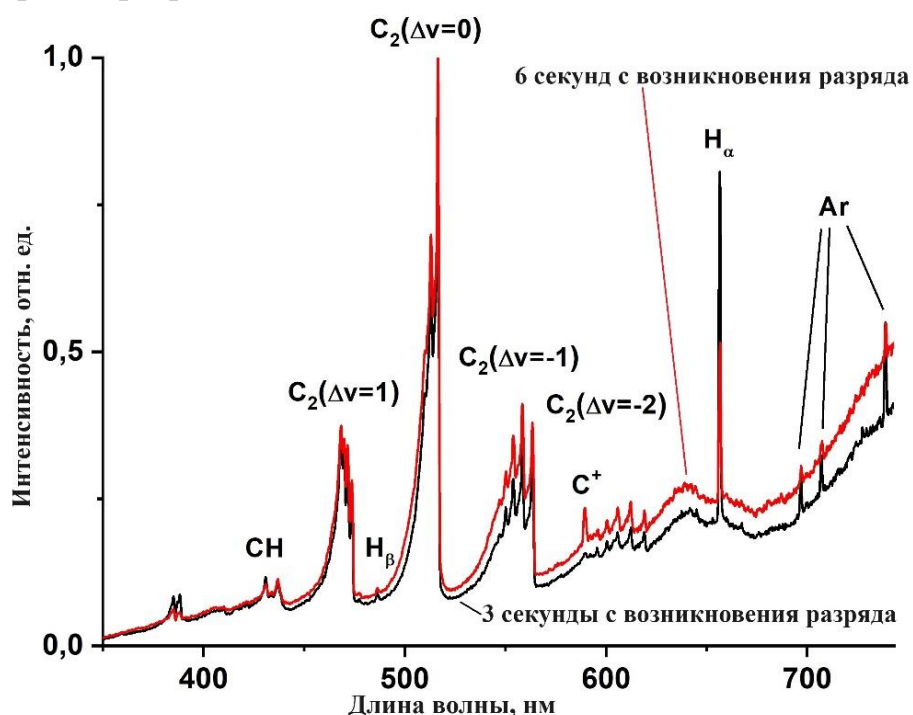


Рисунок 3.17 Эмиссионные спектры микроволнового разряда в Нефрасе с барботажем аргона в разные моменты времени после зажигания разряда [А7].

Изменение вращательных и колебательных температур во время горения разряда показано на рисунке 3.18. В начальный момент времени вращательные и колебательные температуры значительно различаются, а со временем они сближаются и достигают равновесного значения около 4000 К.

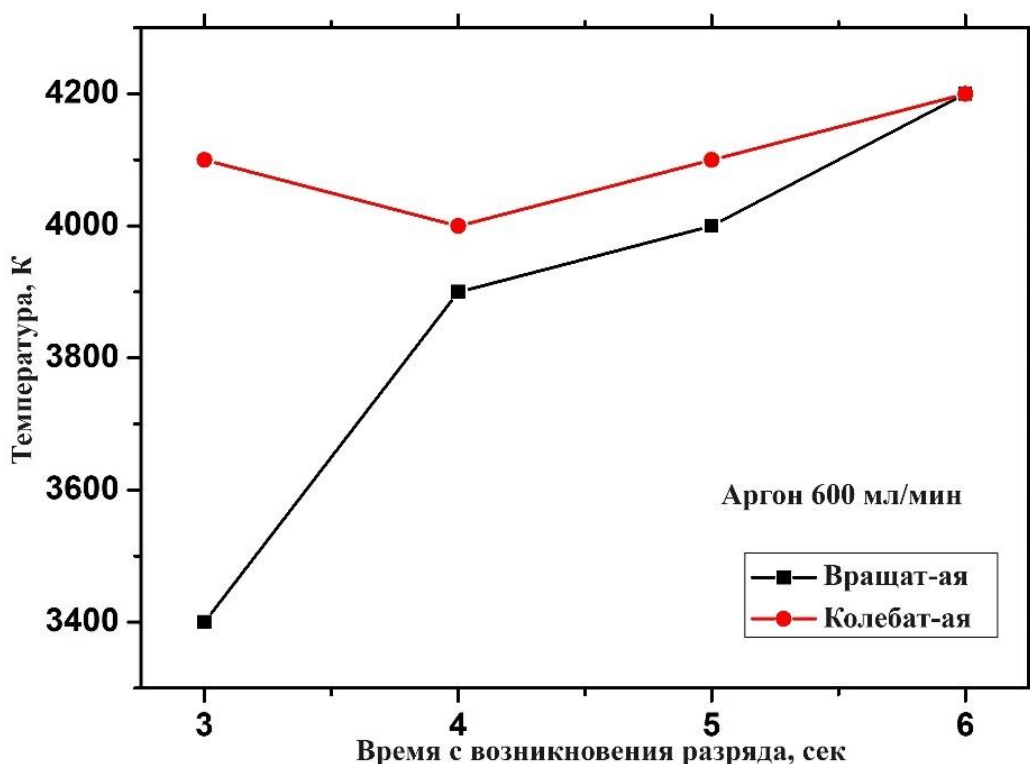


Рисунок 3.18 Временные зависимости вращательных и колебательных температур молекул C_2 в микроволновом разряде в Нефресе с барботажем аргона [А7].

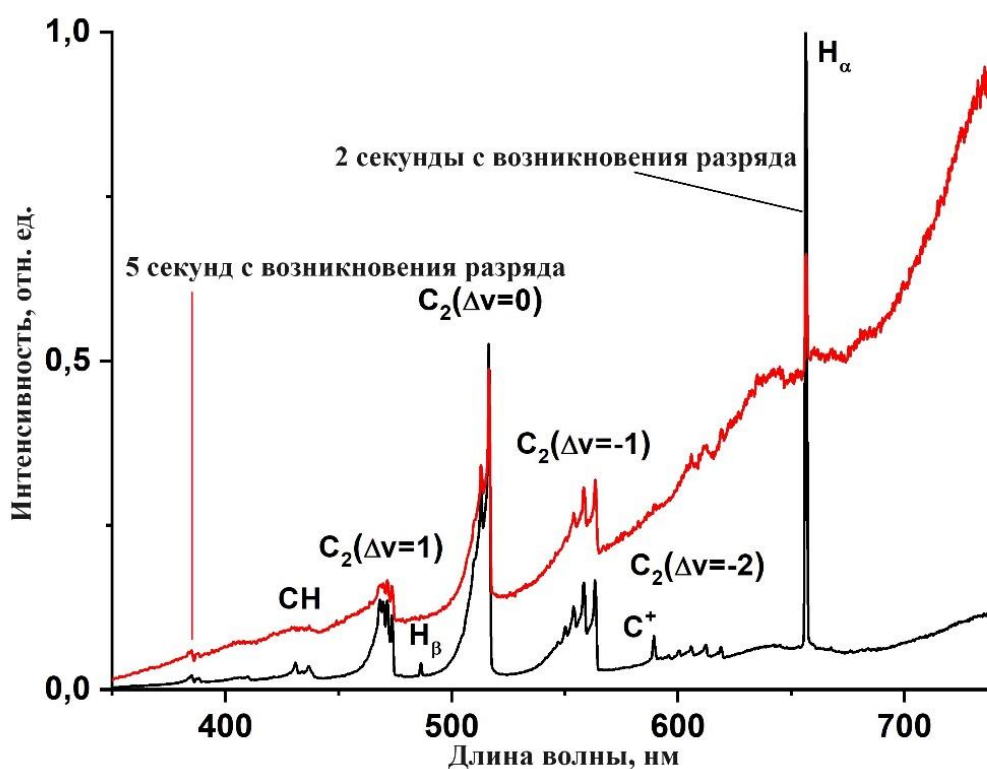


Рисунок 3.19 Эмиссионные спектры микроволнового разряда в Нефресе с барботажем гелия в разные моменты времени после зажигания разряда [А7].

На рисунке 3.19 приведены эмиссионные спектры разряда в Нефресе с барботажем гелия, иллюстрирующие изменение спектра во времени. Как и для

аргона, измерения проводились в разные моменты времени после зажигания разряда. По полученным спектрам с помощью программы Specair 3.0® были определены вращательная и колебательная температуры электронно-возбужденных состояний молекул C_2 . Динамика изменения температур представлена на рисунке 3.20.

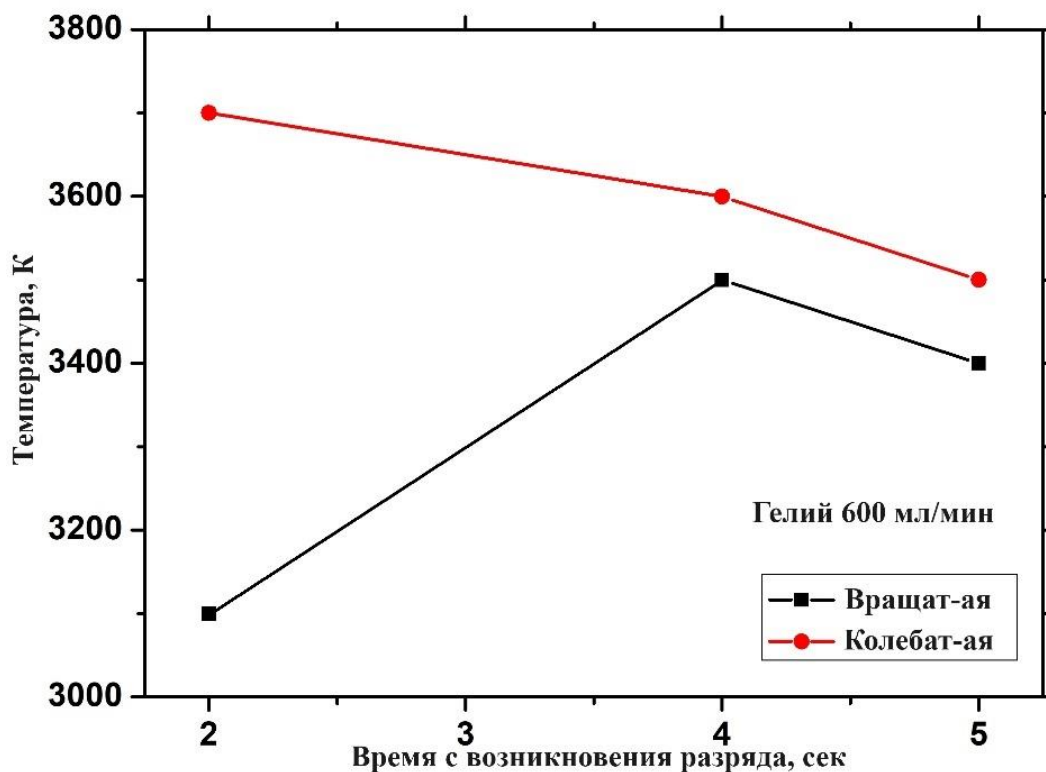


Рисунок 3.20 Временные зависимости вращательных и колебательных температур молекул C_2 в микроволновом разряде в Нефресе с барботажем гелия [А7].

Сравнение с результатами, полученными для барботажа аргона, показывает значительные различия. Во-первых, в спектре, показанном на рисунке 3.19, широкополосный континуум играет значительно большую роль в излучении разряда, чем на рисунке 3.17. Это косвенно подтверждается результатами хроматографического анализа, который показал более высокую скорость образования водорода и более высокую скорость разложения углеводородов при барботаже гелия. Следствием более высокой скорости разложения углеводородов является более высокая скорость образования углеродсодержащих твердых частиц. Результаты хроматографического анализа продуктов разряда в Нефресе с барботажем представлены в [А7]

Во-вторых, температура газа при барботаже гелия ниже, чем при барботаже аргона при одинаковой падающей мощности и расходах инертного газа. Понижение температуры газа связано с тем, что теплопроводность гелия значительно ниже, чем у аргона. Следует отметить, что, несмотря на более низкую температуру, выход водорода в случае с гелием больше, чем в случае с аргоном. Это указывает на

важный вывод: газ-разбавитель играет основную роль в процессе получения водорода при микроволновом разряде в жидких углеводородах. Основной причиной этого является участие метастабильных атомов инертных газов в процессе разложения углеводородов. Для гелия и аргона энергии метастабильных атомов значительно различаются (20 и 11 эВ соответственно), что приводит к различию в скорости образования продуктов.

Таким образом, данное сравнение демонстрирует роль метастабильных атомов инертных газов в процессе производства водорода при их добавлении.

§ 3.7 Влияние барботажа смеси газов на микроволновый разряд в жидких углеводородах

В ходе исследования возможности применения микроволнового разряда в углеводородах с барботажем углекислого газа для одновременного получения водорода и разложения CO_2 , замечено, что разряд быстро меняется во времени. Возникла необходимость в исследовании изменения структуры разряда в жидкости с барботажем смеси газов.

Для исследования влияния барботажа смеси газов на микроволновый разряд в Нефрасе С2 80/120 использовался реактор типа А (рис. 2.3). В качестве антенны использовалась стальная трубка с коническим окончанием, внешний и внутренний диаметр трубки равны 2 мм и 1 мм соответственно. Через трубку в жидкость подавались аргон и углекислый газ. Аргон подавался для подавления процесса сажеобразования.

Спектры излучения микроволнового разряда в жидком Нефрасе с барботажем газовой смеси $\text{Ar}+\text{CO}_2$ содержат интенсивные полосы Свана (переход $\text{C}_2(d^3\Pi_g - a^3\Pi_u)$). Последовательности с $\Delta v = 0$ (максимум излучения при 516,5 нм), $\Delta v = 1$ (максимум при 563,5 нм), $\Delta v = -1$ (максимум при 473,7,5 нм) использовались для определения вращательных и колебательных температур с использованием программы Spesair 3.0®. Рисунок 3.21 иллюстрирует хорошее согласие измеренных и рассчитанных спектров для этих последовательностей. Следуя [68], вращательную температуру молекулы C_2 можно отождествить с газовой температурой в условиях эксперимента.

Поскольку жидкость не обновлялась в ходе эксперимента, можно ожидать, что свойства плазмы могут изменяться со временем. Этот факт отмечен в работе [69]. На рисунке 3.21 показаны эмиссионные спектры разряда в диапазоне длин волн 400–600 нм, в котором испускаются полосы Свана, зарегистрированные в различные моменты времени после зажигания разряда. Спектры записывались с интервалом 2–3 секунды. На рисунке показаны не все измеренные спектры, а только типичные, отражающие динамику их изменения. В момент зажигания разряда (рис.

3.21, кривая 1) в спектре отсутствует широкополосный континуум, связанный с твердыми частицами, образующимися в плазме. По мере образования частиц появляется континуум (рис. 3.21, кривая 2), а при дальнейшем горении разряда именно они определяют эмиссионный спектр разряда (рис. 3.21, кривая 3). Последнее происходит через 10-15 секунд после зажигания разряда.

При горении разряда изменяется соотношение вращательной и колебательной температур молекулы C_2 . Это проиллюстрировано на рисунке 3.22. Временной интервал между представленными точками измерений составляет около 2 секунд. Видно, что если в начале наблюдается значительная разница между этими температурами, то через 10 секунд устанавливается колебательно-вращательное равновесие.

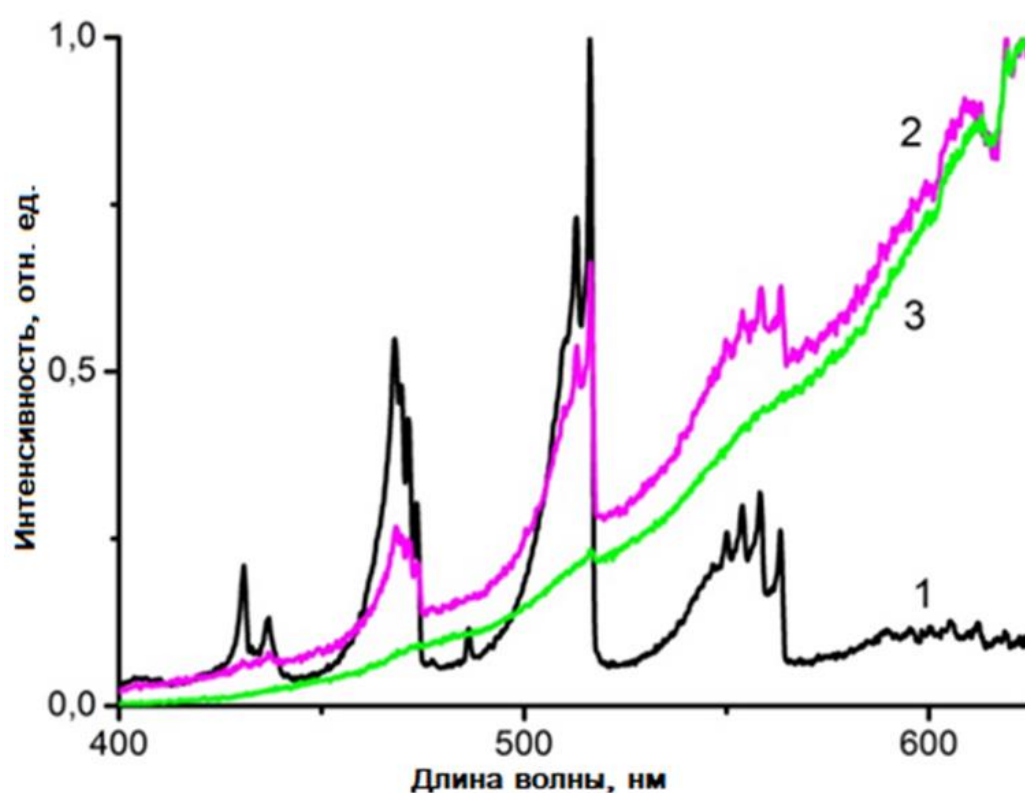


Рисунок 3.21 Динамика спектра в ходе эксперимента. Числа рядом с кривыми соответствуют спектрам, измеренным в различные моменты времени после зажигания разряда (1-2-3 указывают на эволюцию спектра) [А7].

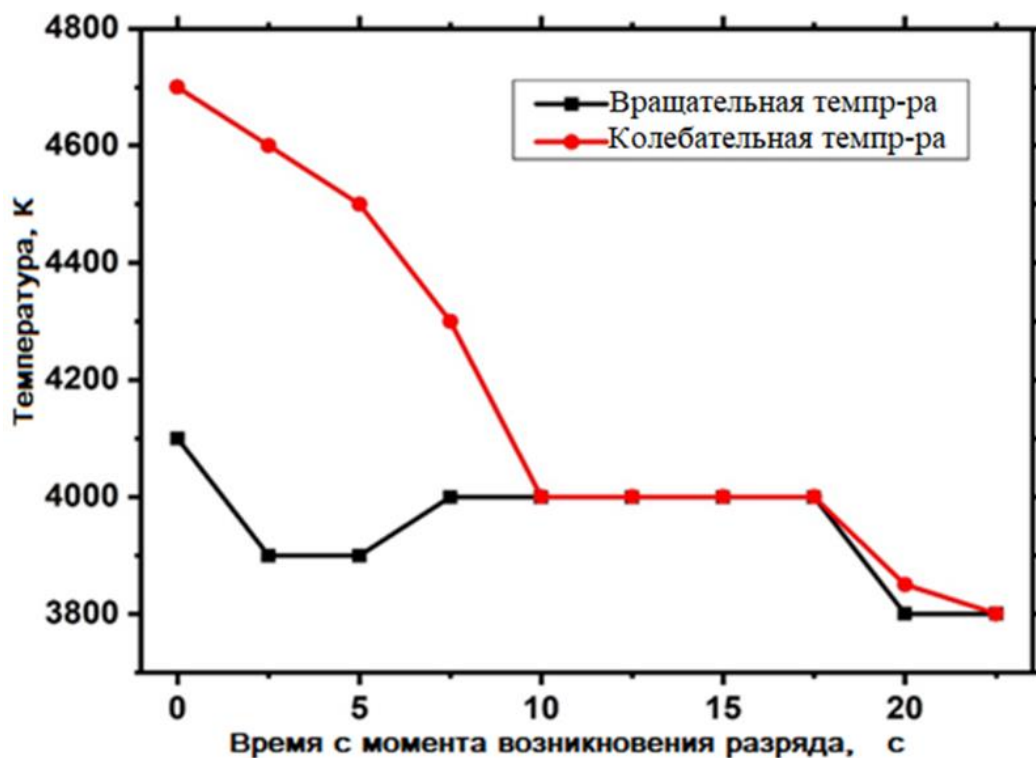


Рисунок 3.22 Изменение вращательной и колебательной температур во времени при горении разряда в смеси аргона и CO_2 с расходом 640 и 35 мл/мин соответственно и мощностью 200 Вт [A7].

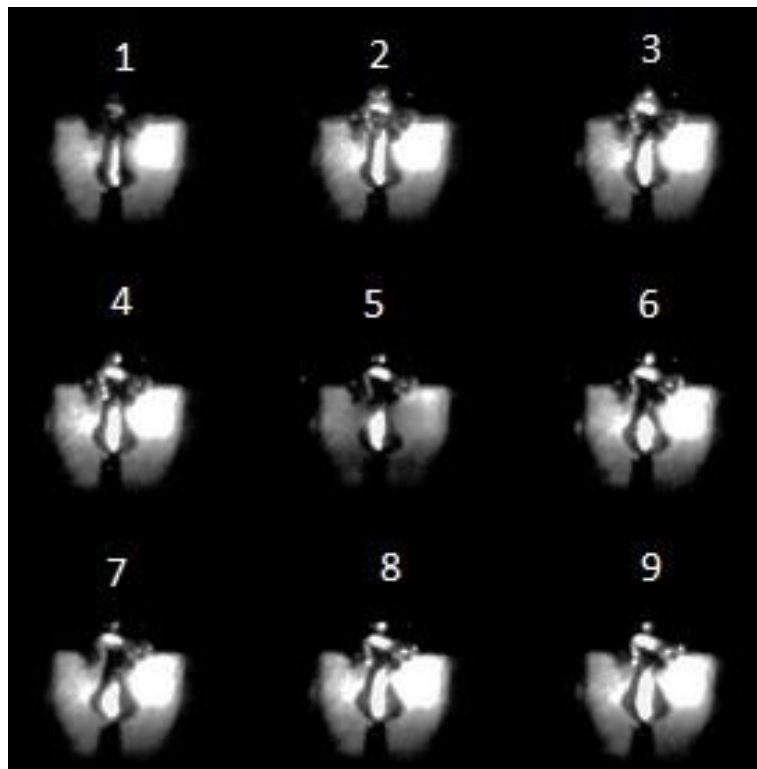


Рисунок 3.23 Последовательная серия теневых фотографий разряда без добавления CO_2 с длительностью кадра 10 мкс, пауза 200 мкс [A7].

Чтобы определить причины влияния добавки CO_2 на структуру разряда, исследованы теньевые фотографии разряда без и с добавками. Результаты показаны на рисунках 3.24 и 3.25. Эксперименты проводились при расходе аргона 600 мл/мин и падающей мощности 300 Вт. Высокий расход аргона выбран, так как при этих условиях изменения структуры разряда при добавлении CO_2 более очевидны.

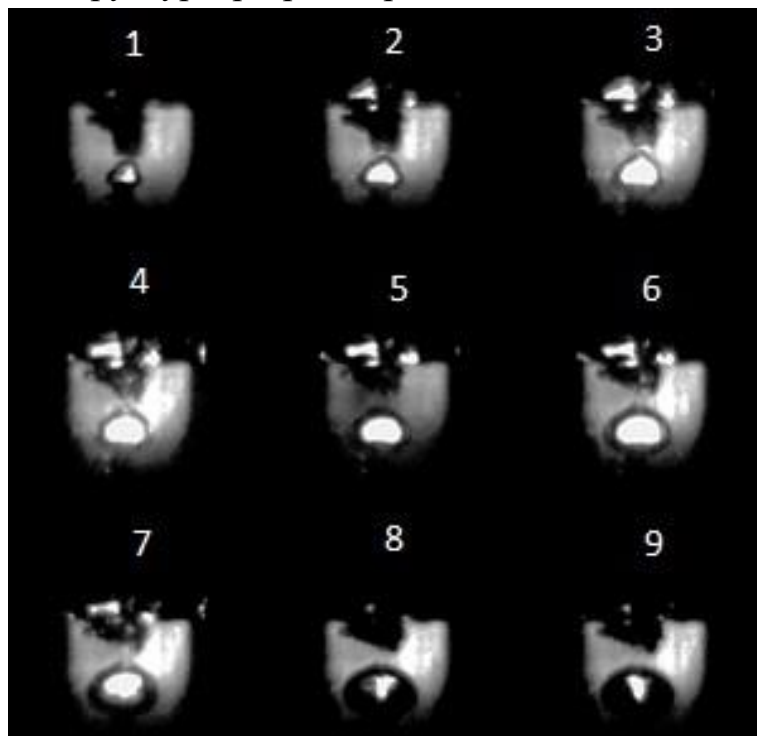


Рисунок 3.24 Последовательная серия теньевых фотографий разряда с добавлением CO_2 (60 мл/мин) с длительностью кадра 10 мкс, пауза 200 мкс [А7].

На рисунке 3.23 показан плазменный столб с темными стенками в центре изображения, окруженный газовым пузырем у основания у антенны. Канал формируется при высоких расходах аргона. Внешний диаметр темных стенок показывает реальный размер газового канала. Цилиндрическая антенна диаметром 2 мм видна в нижней части фотографий. Из фотографий видно, что при экспериментальных условиях диаметр канала примерно равен диаметру антенны. Сравнение фотографий на рисунке 3.23 показывает, что со временем светлая область разряда расширяется за счет нагрева газа. Если в момент зажигания разряда (первая фотография) диаметр светящейся области примерно равен диаметру канала в антенне, то на последней фотографии его диаметр уже приближен к диаметру антенны.

Теньевые фотографии на рисунке 3.24 показывают структуру разряда при добавлении CO_2 . Другие параметры такие же, как и на рисунке 3.23. Видно, что, в отличие от рисунка 3.23, светящийся канал отсутствует, и разряд сосредоточен на конце антенны, хотя газовый канал в первых кадрах сохраняется (темная цилиндрическая область в верхней части фотографий).

Известно, что добавление молекулярного газа к аргону увеличивает потерю энергии электронов и поглощение электромагнитного поля [70]. Кроме того, молекулярный газ эффективно гасит метастабильные состояния аргона, через которые происходит ионизация и возбуждение эмитирующих состояний. Это означает, что при неизменных внешних условиях столб разряда сокращается и сосредоточивается у конца антенны в зоне максимального электромагнитного поля. Рисунок 3.24 соответствует ситуации, когда разряд может существовать только на конце антенны. По мере развития разряда области свечения и газового пузыря увеличиваются. Светящаяся область исчезает, когда одиночный разряд гаснет, что видно на последнем кадре рисунка 3.24. Исследование структуры разряда при различных расходах CO_2 позволило определить минимальный расход CO_2 , при котором сохраняется столбоподобная структура разряда (при постоянном расходе аргона, равном 600 мл/мин). Оказалось, что при расходе CO_2 30 мл/мин разряд сокращается до конца антенны, а при расходе 15 мл/мин разряд изначально существует в форме плазменного столба (рисунок 3.25).

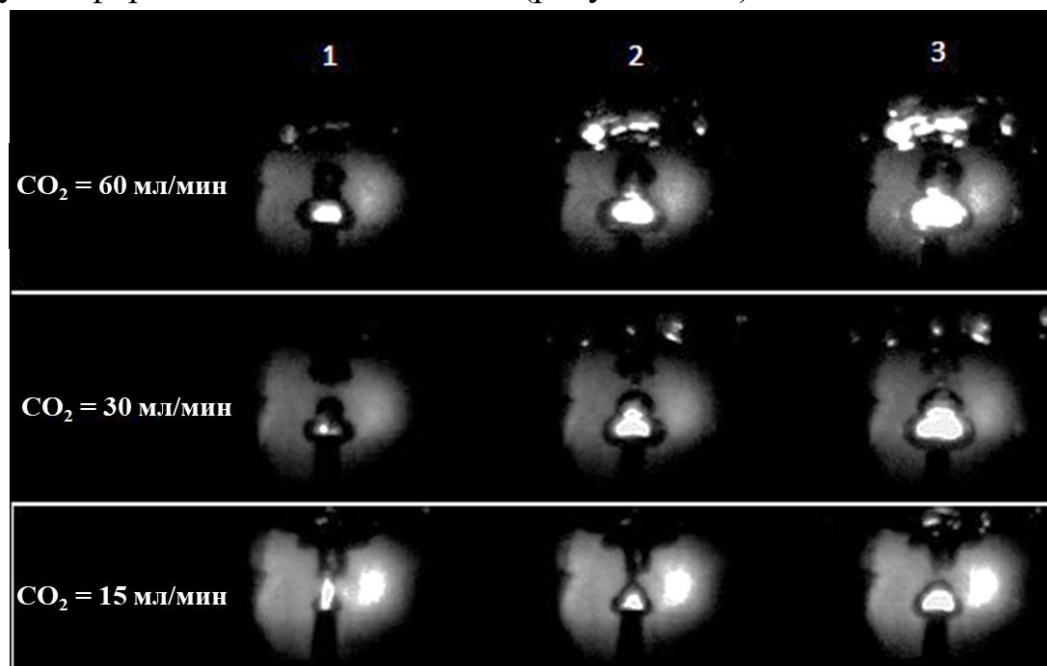


Рисунок 3.25 Набор из трех последовательных теневых фотографий разряда при падающей мощности 300 Вт с различными расходами CO_2 (длительность кадра 10,0 мкс, пауза 200 мкс, расход аргона 600 мл/мин) [А7].

Таким образом, при добавлении молекулярного газа поглощаемая мощность в разряде должна возрастать при неизменной падающей мощности. Это подтверждается результатами, полученными с помощью фотодиода, регистрирующего интегральное излучение разряда. Оказалось, что общая интенсивность излучения разряда, полученная за одинаковое время в случае добавления CO_2 , выше, чем без добавления CO_2 . Это видно из сравнения кривых а) и б) на рисунке 3.26. Таким образом, об относительное изменение поглощаемой

мощности можно судить по интегральному излучению разряда, полученному с помощью фотодиода.

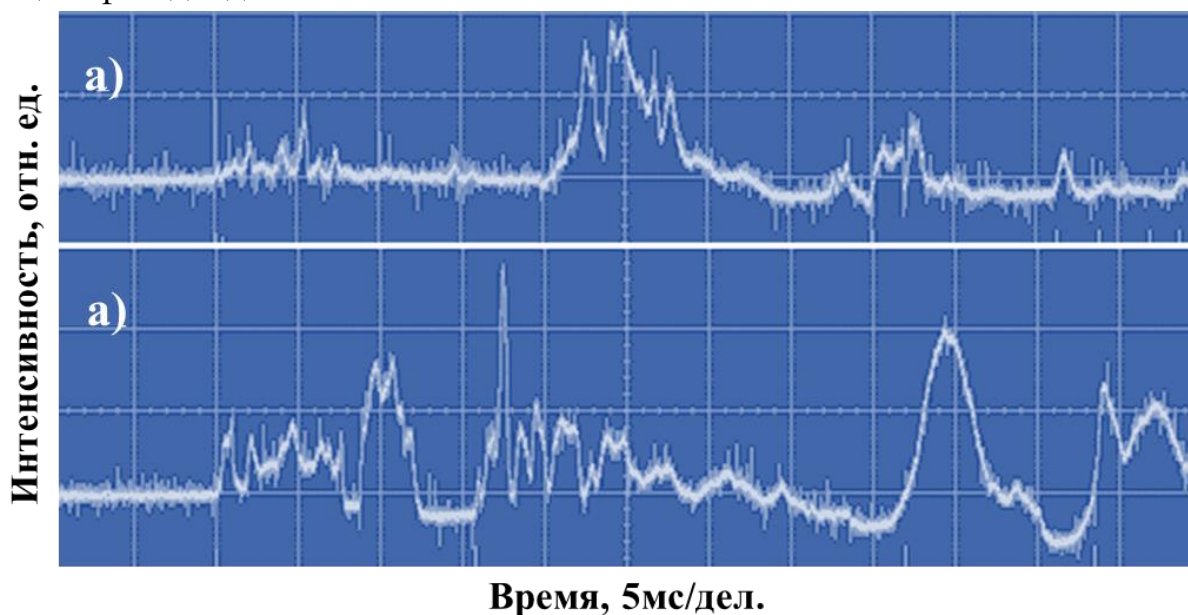


Рисунок 3.26 Осциллограмма интегрального излучения разряда: а) без добавления CO_2 , б) с добавлением CO_2 (60 мл/мин) [А7].

Следует отметить, что аналогичная ситуация наблюдается и без добавления CO_2 , но при попадании паров жидких углеводородов в зону разряда. Разряд изначально зажигается в аргоне, и виден разрядный поток. В последующие моменты из-за добавления паров разряд вытягивается к концу антенны.

Учитывая вышеуказанное о зависимости структуры разряда от расхода CO_2 , можно грубо оценить нижнюю границу скорости испарения жидкого углеводорода во время существования разряда. Разряд при зажигании имеет столбopodobную структуру при добавлении CO_2 15 мл/мин. Но уже через 200 мкс он сокращается до конца антенны. Если сделать достаточно сильное предположение, что эффект молекулярной добавки не зависит от типа газа, то поток примеси должен составлять не менее 30 мл/мин (столбopodobной структуры нет и в начальный момент). Учитывая, что в этом потоке 15 мл/мин задается искусственно, поток испаренного углеводорода должен составлять не менее 15 мл/мин.

Другой вывод, вытекающий из полученных результатов, связан с возможным изменением согласования разряда с микроволновым трактом. При добавлении молекулярной добавки к аргону изменяется соотношение активных и реактивных компонентов плазменного импеданса, и это соотношение зависит от падающей мощности. Поскольку, как правило, согласование достигается перемещением короткозамкнутого поршня, то при постоянной геометрии системы разряда (положение поршня) при изменении падающей мощности и состава газовой среды возможно, как улучшение, так и ухудшение согласования по сравнению с исходным

состоянием. Поскольку эффективность устройства разряда определяется мощностью, поглощаемой в плазме, желательно контролировать этот параметр.

Известно, что определение поглощенной мощности из баланса падающей и отраженной мощности имеет ряд трудностей, так как не всю мощность, определенную таким образом, можно отнести к плазме [71]. Причина в большом числе источников потерь энергии от плазмы к отражающему измерителю. Ясным способом относительного указания поглощенной мощности является информация, полученная с использованием фотодиода, который регистрирует интегральное излучение разряда во времени и в объеме плазмы. Поскольку разряд представляет собой набор случайно распределенных во времени одиночных разрядов различной структуры, временное усреднение следует проводить на достаточно длительном периоде.

Таким образом, исследование влияния добавления CO_2 позволило получить фундаментальную информацию о процессах в микроволновом разряде в жидком углеводороде.

§ 3.8 Параметры микроволнового разряда в водном растворе этанола

Одним из типов разряда, изучаемых с целью получения водорода, является микроволновый разряд в спиртовых растворах. Для сравнения физических характеристик разряда в водном растворе этанола с результатами для разряда в жидких углеводородах было проведено исследование оптических характеристик разряда. Исследование проводилось с использованием оптической эмиссионной спектроскопии, высокоскоростной камеры и измерений интегрального излучения разряда с помощью фотодиода. Результаты исследования возможности применения микроволнового разряда в водных растворах этанола при атмосферном давлении для получения водорода представлены в [А6].

Из-за высокого тангенса диэлектрических потерь воды и этанола, при подаче микроволновой энергии в реактор большая часть энергии (~70%) идет на нагрев жидкости. Потери энергии в жидкости приводят к тому, что значение напряженности поля на кончике электрода недостаточно для возникновения разряда. Увеличение падающей мощности на входе не решает данную проблему, поскольку в таком случае увеличивается и поглощаемая жидкостью мощность, что приводит к более сильному кипению жидкости и существенной эрозии электрода, при возникновении разряда. Для решения этой проблемы была проведена доработка разрядной камеры (реактора). Для уменьшения поглощающего слоя жидкости вокруг антенны, на саму антенну прикреплялся кварцевый цилиндр диаметром 10 мм, высотой 10 мм (реактор типа Б рис. 2.3). В качестве антенны использовался вольфрамовый стержень, легированный лантаном (2%), диаметром 3 мм. Лантан имеет низкий потенциал ионизации (~5,6 эВ) и способствует

возникновению разряда. Данные модификации позволили уменьшить минимальное значение мощности, позволяющей получать микроволновый разряд в водном растворе этанола при атмосферном давлении, в два раза.

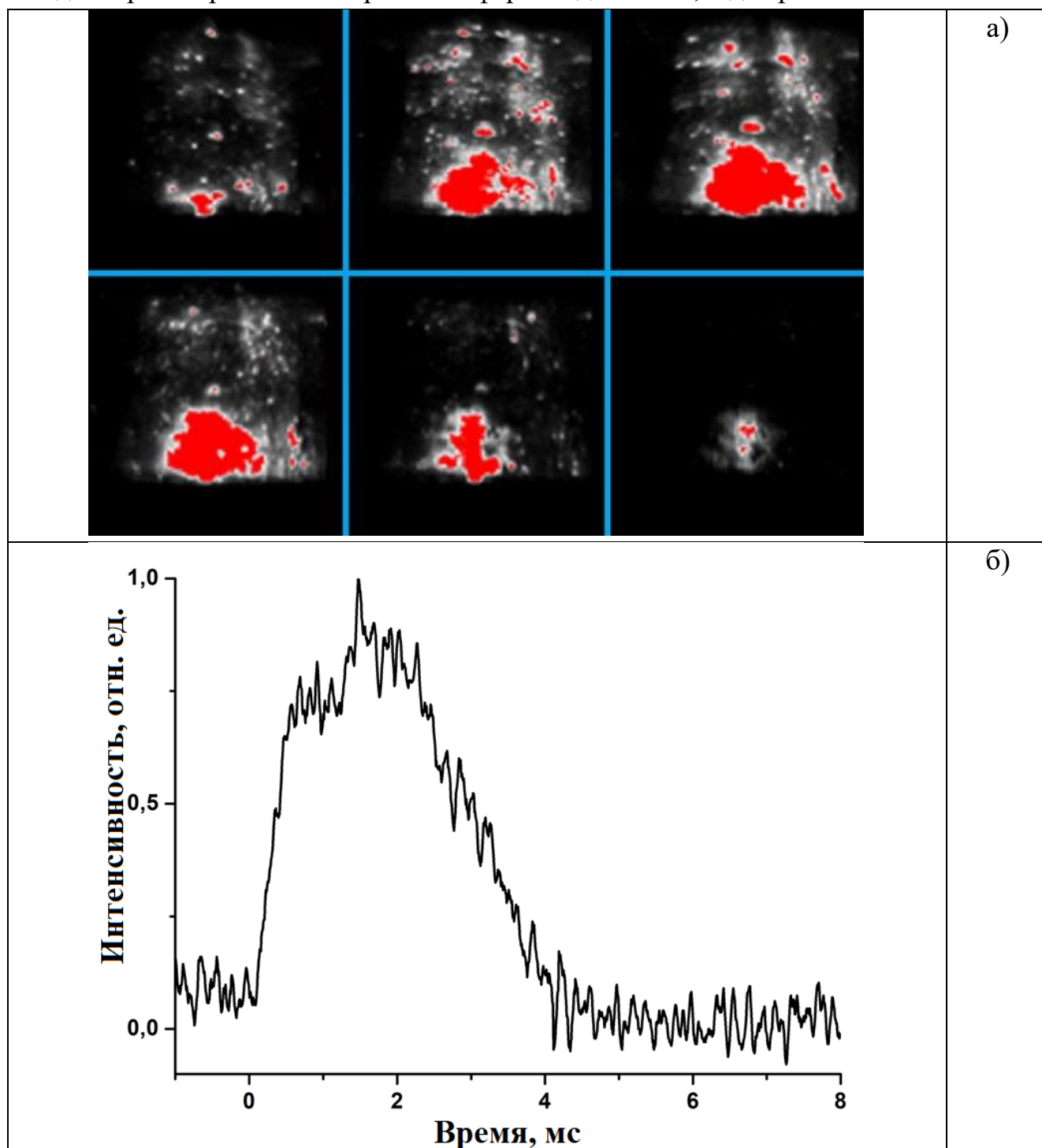


Рис. 3.27 Последовательные фотографии одиночного разряда (а) с высокоскоростной камеры (длительность кадра 50 мкс, пауза 500 мкс) и (б) осциллограмма сигнала с фотодиода при концентрации этанола 48 об. % и падающей мощности 725 Вт [А6].

Одиночный разряд проиллюстрирован с помощью высокоскоростной видеокамеры и фотодиода на рис. 3.27. На рис. 3.27 а разряд на антенне виден в

нижней части каждого кадра. Яркие точки в верхней части каждого кадра показывают пузырьки в кипящей жидкости, освещенные разрядом. На рис. 3.27 б сигнал с фотодиода, интегральное излучение представляет собой импульс длительностью $\sim 3,5$ мс. Длительность единичного импульса значительно выше, по сравнению с результатами, полученными для микроволнового разряда в жидких углеводородах. Это объясняется тем, что жидкость, в которой возникает разряда, кипит и вокруг антенны много пузырей.

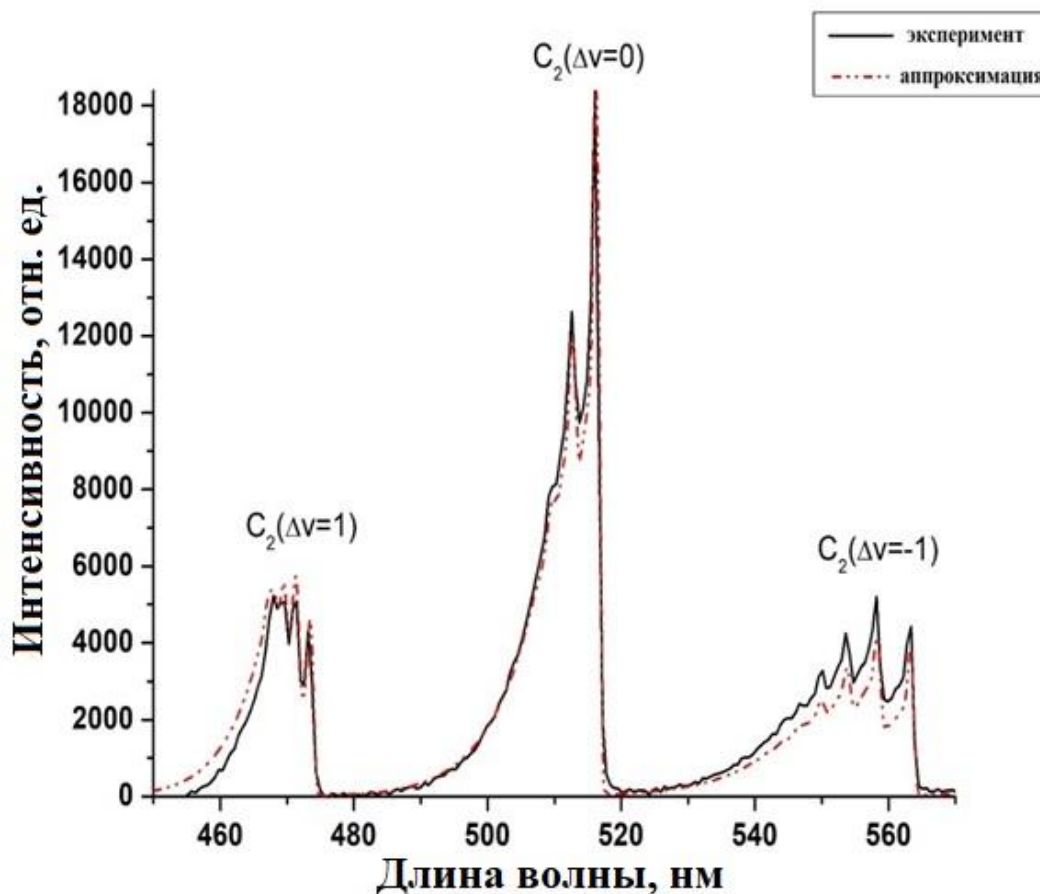


Рисунок 3.28 Пример измеренных и расчетных полос Свана для разряда в водном растворе этанола [А6].

Спектры микроволнового разряда в жидких водных растворах этанола, как и спектры разряда в жидких углеводородах, содержат полосы Свана (переходы с $C_2(d^3\Pi_g - a^3\Pi_u)$) с последовательностями $\Delta v = 0$ (максимум при 516,5 нм), $\Delta v = 1$ (максимум при 563,5 нм), $\Delta v = -1$ (максимум при 473,7 нм). Эти полосы позволяют определить вращательные ($T_{вр}$) и колебательные ($T_{кол}$) температуры молекул C_2 . Рисунок 3.28 демонстрирует спектр эмиссии полос Свана. Известно, что эти полосы могут использоваться для определения температуры газа (T_r) в разряде. Анализ возможностей использования ротаторной температуры в качестве меры температуры газа в микроволновом разряде в жидкостях при атмосферном давлении проведен в работе [59]. Температуры определялись с использованием

программы Spесair 3.0®. Расчет показал, что при экспериментальных условиях $T_r = T_{вр} = T_{кол} = 4000$ К.

При уменьшении концентрации этанола в растворе, в эмиссионных спектрах разряда пропадают полосы Свана и замещаются полосами оксида лантана (LaO). Рисунок 3.29 иллюстрирует спектр разряда с полосами LaO. Все полосы смещены в сторону более коротких длин волн. Наличие La в качестве добавки в вольфрамовую антенну приводит к появлению интенсивных полос LaO в спектре разряда. Излучение молекул LaO изучалось в дуговых и лазерных плазмах [72, 73]. Лантан содержит три полосы излучения LaO в красной, желтой и синей частях спектра [74, 75]. Все полосы смещены в сторону более длинных длин волн. Красная система, относящаяся к переходу $A^2\Pi - X^2\Sigma$, имеет наиболее сильные линии на 740,3 и 738,0 нм. Слабее выраженная желтая система, относящаяся к переходу $B^2\Sigma - X^2\Sigma$, имеет наиболее выраженную линию на 560,0 нм. Синяя система, относящаяся к переходу $C^2\Pi - X^2\Sigma$, имеет наиболее сильные линии на 441,8 и 442,3 нм. Кроме того, в разряде в воде наблюдаются атомные эмиссионные линии иона углерода C^+ .

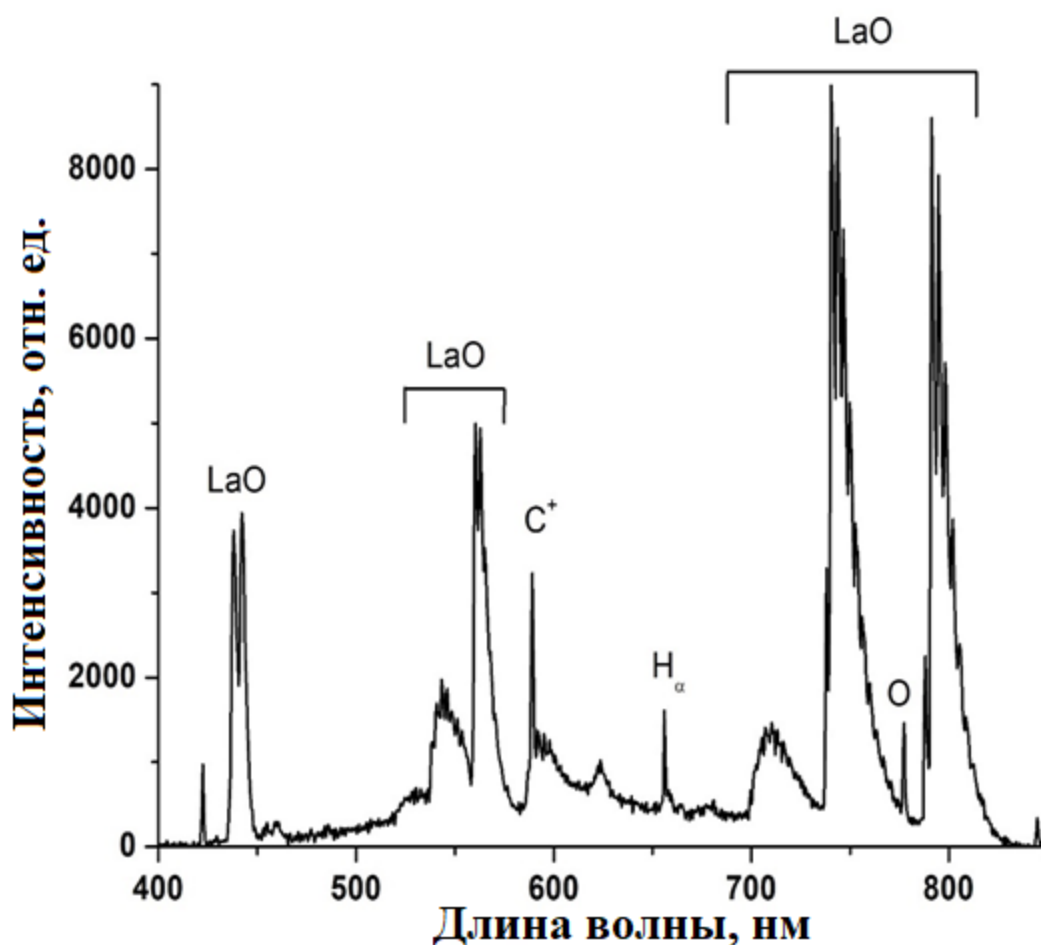


Рисунок 3.29 Пример эмиссионного спектра в водном растворе этанола (концентрация этанола 24 %) с полосами LaO [А6].

§ 3.9 Выводы

1. С помощью оптических методов с временным разрешением исследованы начальные стадии микроволнового разряда в жидких алканах (C_nH_{2n+2}) на примере Нефраса С2 80/120. Разряд зажигался в жидкости на кончике молибденовой антенны диаметром 2 мм с закругленным концом при падающей мощности 200-600 Вт. Показано, что микроволновый разряд в жидких углеводородах является нестационарным, вызывая ряд последовательных импульсных разрядов (импульсов плазменного свечения), распределенных случайным образом во времени. Эти импульсные разряды являются результатом нескольких процессов: образование пузырьков пара из-за испарения жидкости за счет микроволнового нагрева на кончике антенны, пробой газа внутри пузырька микроволнами и затем образование плазмы, нагрев газа и его разложение с последующим отрывом пузырька от кончика антенны и исчезновением плазмы. При повторении этих экспериментов обнаружено, что форма и длительность импульсных излучений различны. Кроме того, длительность импульса уменьшается с увеличением падающей микроволновой мощности, что соответствует периоду существования газового пузырька с плазмой на кончике антенны. Длительность импульсов в экспериментальных условиях находится в диапазоне от 1,0 до 0,4 мс. Кроме того, спектры излучения разрядных импульсов, полученные при временах порядка 1 мс, состоят помимо полос излучения молекулы C_2 линии водорода и линий излучения иона C^+ . Это указывает на существенную роль электронного удара в плазменных процессах на коротких временах.

2. Приведены результаты исследования начальных стадий развития микроволнового разряда в жидких углеводородах при подаче аргона в область разряда с помощью оптических методов. Измерения проводились с использованием нефтяного растворителя Нефрас С2 80/120, который рассматривается в качестве представителя широкого спектра углеводородов. С помощью теневых фотографий исследовано изменение структуры разряда во времени и определены скорости роста размеров газового пузыря с плазмой. Спектры излучения разряда, полученные при времени экспозиции 1 мс, показали присутствие атомарных линий излучения H_α и иона углерода. Присутствие этих линий связывается с большой ролью электронного удара в кинетике процессов в плазме на малых временах, которая уменьшается по мере нагрева газа.

3. Методами скоростной фотосъемки и регистрации звуковых колебаний исследованы начальные стадии развития микроволнового разряда в жидком нефтяном растворителе (Нефрасе С2 80/120) при атмосферном давлении над поверхностью жидкости. микроволновый разряд в жидкости создавался с помощью антенн двух типов: с коническим и закругленным концом. Показано, что в случае

конической антенны разряд привязан к вершине конуса, а в случае закругленного конца он перемещается во времени по поверхности острия антенны. Ударная волна, возникающая при разрыве газового пузырька на конце антенны, возбуждает затухающие звуковые колебания в объеме реактора над поверхностью жидкости. Частоты колебаний соответствуют частотам собственных резонансных колебаний газового столба в реакторе. Отраженная от поверхности жидкости ударная волна вызывает колебание газового пузырька, созданного разрядом в жидкости, и течение жидкости к основанию антенны. Поскольку в процессе разряда в плазме образуются углеродсодержащие частицы, это приводит к их осаждению в месте входа антенны в реактор. Следствием этого является нагрев и испарение жидкости у основания антенны и затруднение образования разряда на конце антенны. Представленные результаты полезны при разработке плазмохимических технологий с использованием микроволнового разряда в жидких углеводородах.

4. Представлены результаты оптического исследования характеристик микроволнового разряда в жидких углеводородах (Нефрас С2 80/120) при барботаже аргона и гелия, при атмосферном давлении. При добавлении благородного газа в разряд разложение водорода происходит с участием метастабильных атомов инертного газа. Исследована динамика изменения спектров излучения разряда. По полосам Свана определены вращательная и колебательная температуры молекулы C_2 при добавлении в разряд гелия и аргона. Показано, что если эти температуры различаются в начальный момент времени, то равновесие по этим температурам достигается через несколько секунд. Представленные результаты по физико-химическим свойствам микроволнового разряда в жидких углеводородах полезны при определении перспектив использования данного типа разряда в различных прикладных задачах.

5. Исследовано влияние барботажа смесью газов Ar и CO_2 на характеристики микроволнового разряда в жидких углеводородах (Нефрас С2 80/120), при атмосферном давлении. Значительное внимание в данной работе уделено изучению изменения структуры разряда со временем. Средняя скорость роста размера газового пузырька с плазмой составляет около 10^4 мм/с. Исследована динамика изменения спектров излучения разряда. По полосам Свана определены вращательная и колебательная температуры молекулы C_2 . Показано, что, если эти температуры различаются в начальный момент времени. Показано, что равновесие по вращательной и колебательной температурам достигается через 10 секунд, после появления разряда. Представленные результаты по физико-химическим свойствам микроволнового разряда в жидких углеводородах полезны при решении задач получения водорода и разложения CO_2 .

6. Исследован микроволновый разряд в водном растворе этанола при различном содержании этанола в растворе. Давление над поверхностью жидкости равнялось

атмосферному. Разряд зажигается вблизи торца антенны (вольфрамовый стержень диаметром 3 мм, легированный лантаном). Показано, что микроволновый разряд в водном растворе этанола нестационарен, существует в импульсном режиме. На спектрах разряда в растворах этанола, с содержанием этанола от 48 до 96 об. %, имеются полосы молекулы C_2 . По полосам молекулы C_2 определены вращательная и колебательные температуры, равные 4000 К. При уменьшении содержания этанола, на спектрах разряда полосы молекулы C_2 исчезают, появляются полосы оксида лантана (LaO).

Глава 4 Примеры применения микроволнового разряда в жидкости

§ 4.1 Получение водорода в микроволновом разряде в углеводородах с барботажем аргона

Основная задача исследования заключалась в определении возможностей управления химической активностью микроволнового разряда в жидких углеводородах для получения водорода с барботажем аргона. Критерием изменения химической активности служило изменение выхода различных компонентов газовой смеси. Использование газовых добавок даёт дополнительную информацию и позволит лучше понять физику процессов в разряде. Аргон часто используется в качестве дополнительного газа для разбавления паров жидкости в газовом пузыре. Это приводит как к упрощению условий зажигания разряда, так и к снижению скорости образования сажи в нём. Последнее, применительно к микроволновому разряду в н-гептане, рассмотрено в [69].

Для исследования влияния барботажа аргона на образование водорода в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 использовался реактор типа А (рис. 2.3). Давление над поверхностью жидкости равнялось атмосферному. В качестве антенны использовалась стальная трубка с коническим окончанием, внешний диаметр трубки 2 мм, толщина стенки 0,5 мм. Через трубку в жидкость подавался аргон. Падающая мощность менялась в диапазоне 200-350 Вт, расход аргона менялся в диапазоне 400-800 мл/мин.

В реактор наливался Нефрас объемом 40 мл, таким образом антенна полностью погружена в жидкость. Перед подачей микроволновой энергии, реактор промывался потоком аргона. Измерения состава газа и отбор пробы для хроматографа начинались спустя минуту после возникновения разряда. Этого времени достаточно, чтобы продукты плазмохимических реакций полностью вытеснили исходный газ из системы. После каждого измерения жидкость обновлялась. Хроматографический анализ продуктов на выходе реактора показал, что основными компонентами смеси являются H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 [A8]. Концентрация C_2H_6 в составе продуктов составляет $\sim 1\%$. Результаты анализа состава газовой фазы показали, что соотношение продуктов не зависит от падающей мощности и потока аргона и составляет 8:3:1,3:1 для H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 .

Поскольку среди основных продуктов содержание водорода доминирует. Дальнейшие рассуждения строятся относительно водорода. На рисунке 4.1 показана зависимость выхода водорода от объемного расхода подачи аргона в разряд. Видно, что выход водорода уменьшается с увеличением расхода аргона. Это может происходить по ряду причин.

Первая из этих причин очевидна и связана с разбавлением паров углеводородов аргоном в газовом пузыре плазмы. Это должно привести к

уменьшению доли энергии, идущей на сжигание газа, и, таким образом, к снижению температуры газа. Измерение излучения полос Свана при различных расходах Ar и моделирование их с помощью программы Spesair 3.0® позволило определить вращательную и, соответственно, газовую температуру (~ 4000 К) в экспериментальных условиях [68]. Она не зависит от расхода Ar. Причины этого подробно анализируются в [69]. Кратко, они сводятся к тому, что снижение доли потерь энергии на нагрев за счет разбавления аргоном может компенсироваться снижением теплопроводности среды и уменьшением теплового эффекта химических реакций. Поскольку при таких температурах кинетика химических процессов определяется тепловыми процессами [26] и температура не изменяется, можно сказать, что выход продуктов снижается из-за разбавления паров углеводородов аргоном.

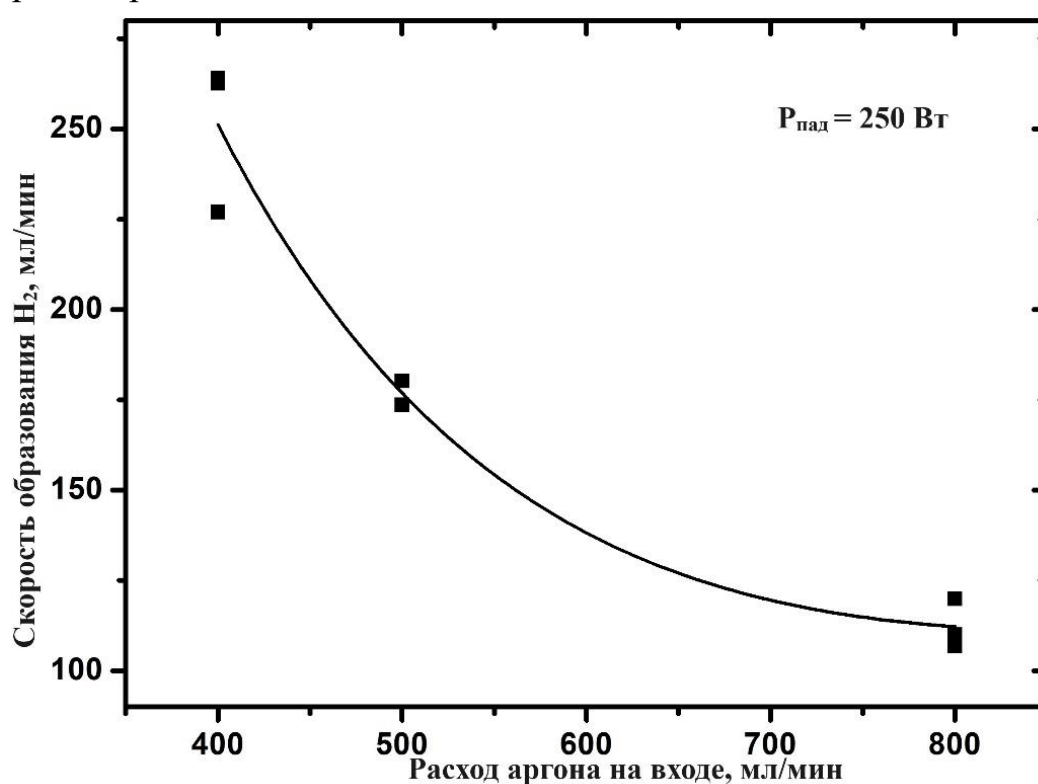


Рисунок 4.1 Зависимость скорости образования водорода от расхода аргона [А7].

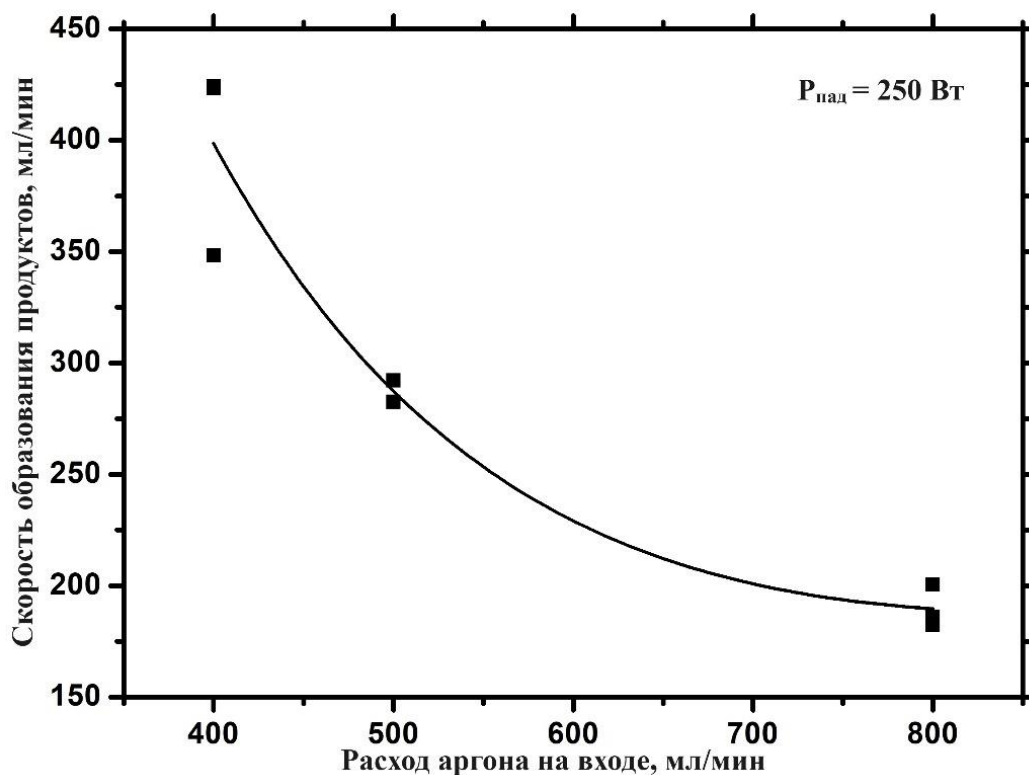


Рисунок 4.2 Зависимость скорости образования всех продуктов от расхода аргона [А7].

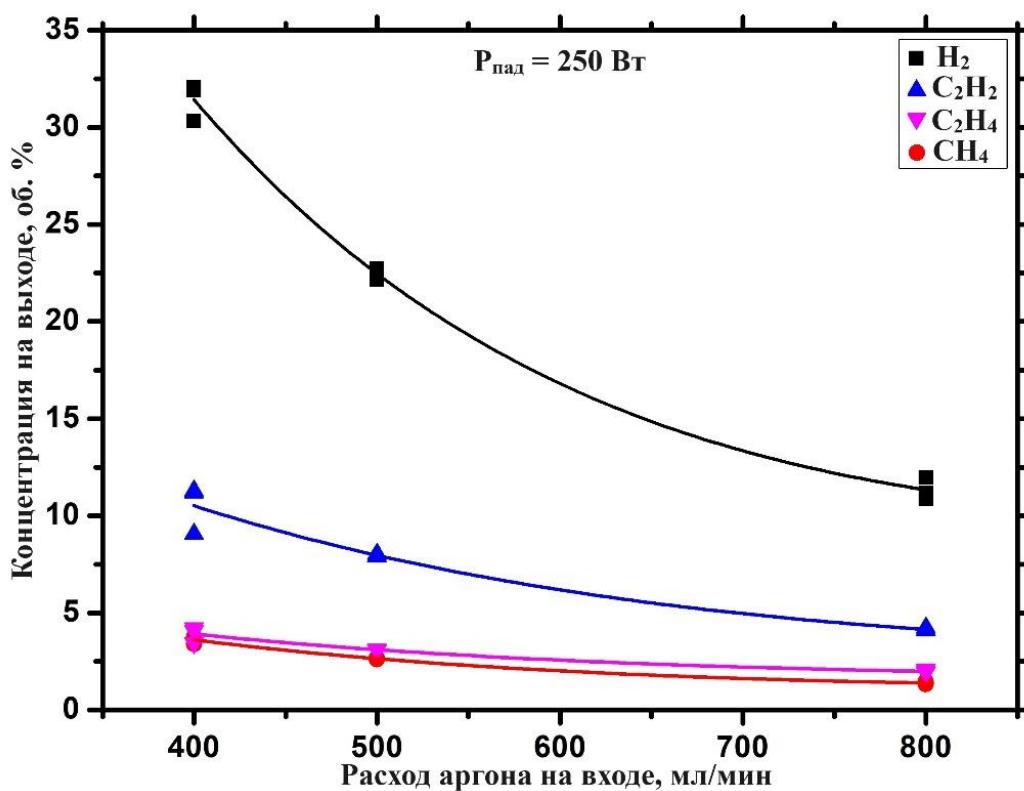


Рисунок 4.3 Зависимость концентраций газофазных продуктов от расхода аргона [А7].

На рисунках 4.2 и 4.3 показаны изменения общего газового потока и концентраций продуктов на выходе из реактора при изменении расхода аргона.

Вторая причина связана с особенностями процессов в разряде в газовом пузыре в жидкости. Действительно, когда расход Ar увеличивается, время жизни пузырька с плазмой на конце антенны перед его отсоединением сокращается. Это приводит к уменьшению времени пребывания паров углеводородов в плазме и, таким образом, снижает скорость образования водорода. В то же время частота появления пузырьков на конце антенны увеличивается, что должно привести к увеличению выхода продуктов.

Из полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что при добавлении аргона разбавление паров углеводородов аргоном является определяющим фактором, влияющим на выход продуктов, и увеличение частоты появления газовых пузырьков не может компенсировать этот эффект. Увеличение падающей мощности приводит к увеличению выхода продуктов (рисунки 4.4-4.6).

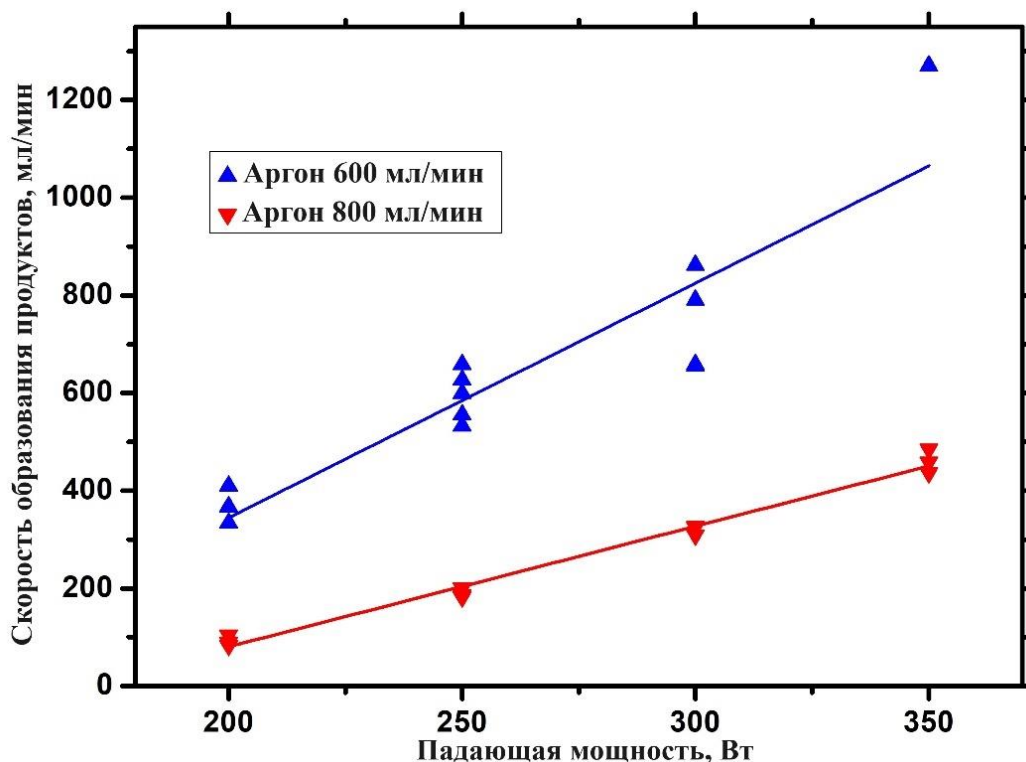


Рисунок 4.4 Зависимость скорости образования продуктов от падающей мощности для двух значений расхода аргона [А7].

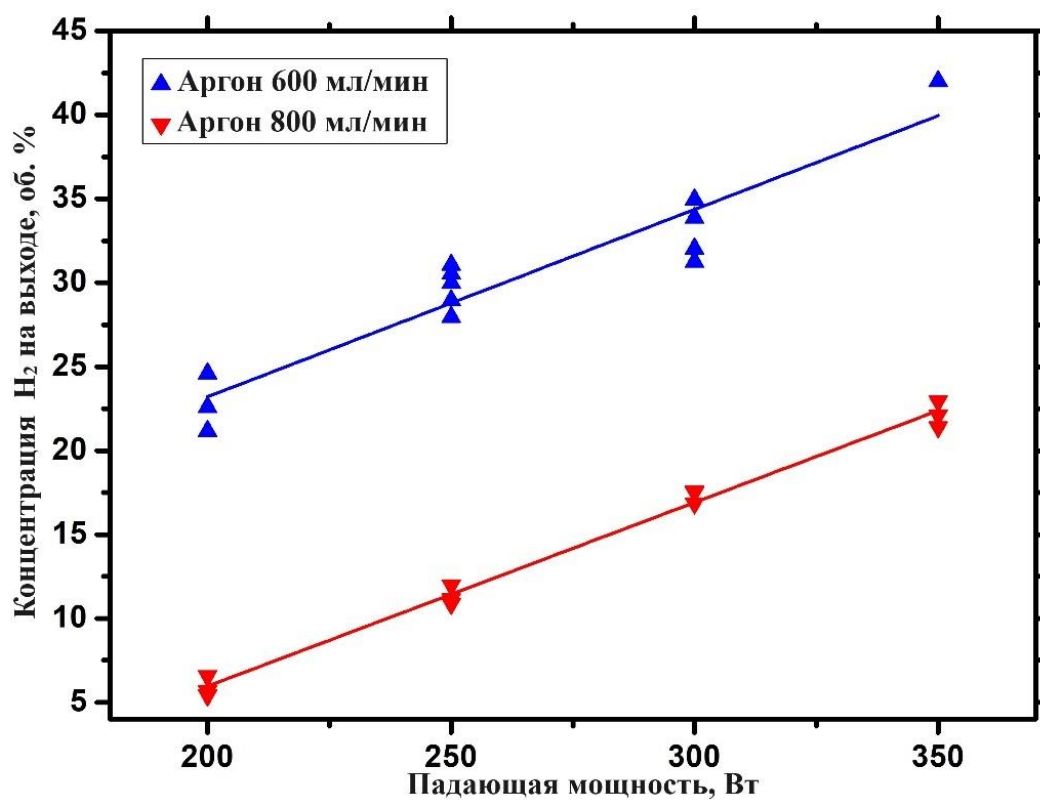


Рисунок 4.5 Зависимость концентрации водорода на выходе из реактора от падающей мощности для двух значений расхода аргона [А7].

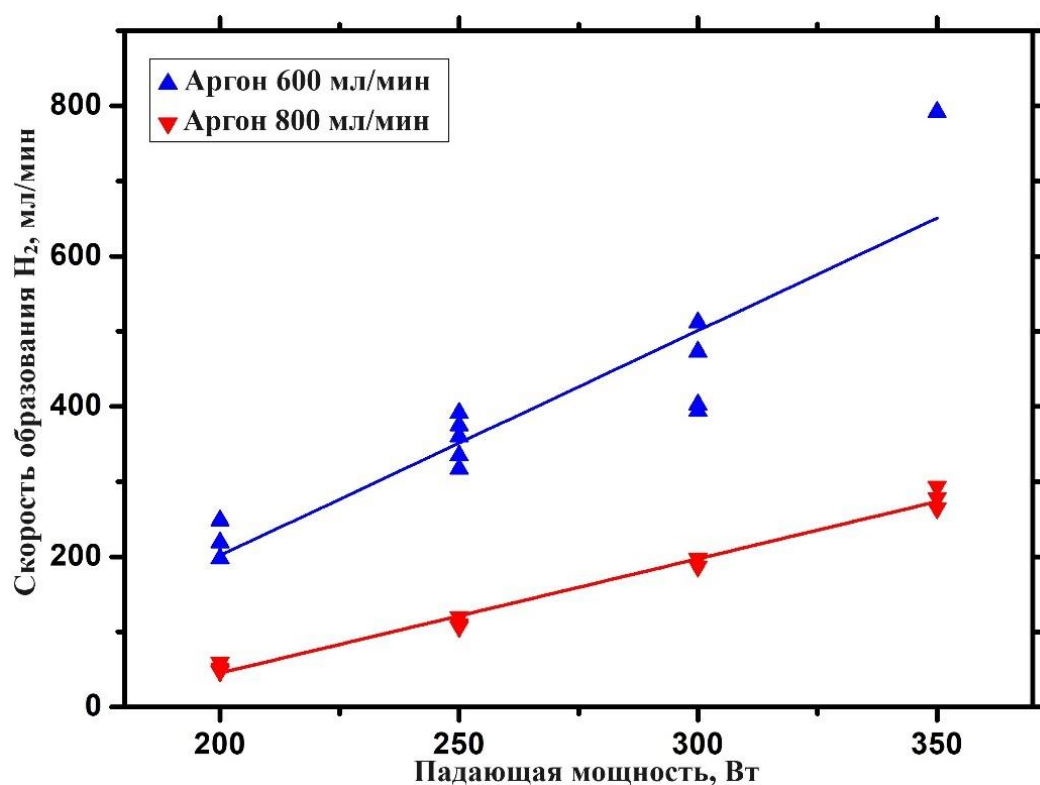


Рисунок 4.6 Зависимость скорости образования водорода от падающей мощности для двух значений расхода аргона [А7].

§ 4.2 Получение водорода в микроволновом разряде в углеводородах с барботажем гелия

В рамках продолжения исследования возможностей управления химической активностью микроволнового разряда в жидких углеводородах для получения водорода, проведено исследования продуктов газовой фазы микроволнового разряда с барботажем гелия. Барботаж гелия, как и аргона, приводит как к упрощению условий зажигания разряда и к снижению скорости образования сажи в нём.

Для исследования влияния барботажа гелия на образование водорода в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 использовался реактор типа А (рис. 2.3). Давление над поверхностью жидкости равнялось атмосферному. В качестве антенны использовалась стальная трубка с коническим окончанием, внешний диаметр трубки 2 мм, толщина стенки 0,5 мм. Через трубку в жидкость подавался гелий. Падающая мощность менялась в диапазоне 200-300 Вт, измерения проводились для расхода гелия 600 и 800 мл/мин.

Методика проведения эксперимента сохранялась, как описано в § 4.1. После каждого измерения жидкость обновлялась. Хроматографический анализ продуктов на выходе реактора показал, что основными компонентами смеси являются H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 CH_4 . Концентрация C_2H_6 в составе продуктов составляет ~ 1 %. Результаты состава газовой фазы показали, что соотношение продуктов не зависит от падающей мощности и потока гелия и составляет 11,5:3:1:1 для H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 . Изменение состава продуктов разряда с барботажем гелия по сравнению с составом продуктов с барботажем аргона объясняется ролью метастабильных состояний атомов в физико-химических процессах в разряде [А7].

На рисунке 4.7 представлены скорости образования водорода, как основного продукта. На рисунке 4.8 представлены концентрации водорода на выходе из реактора. На рисунке 4.9 представлены зависимости концентраций углеводородных продуктов на выходе из реактора от падающей мощности.

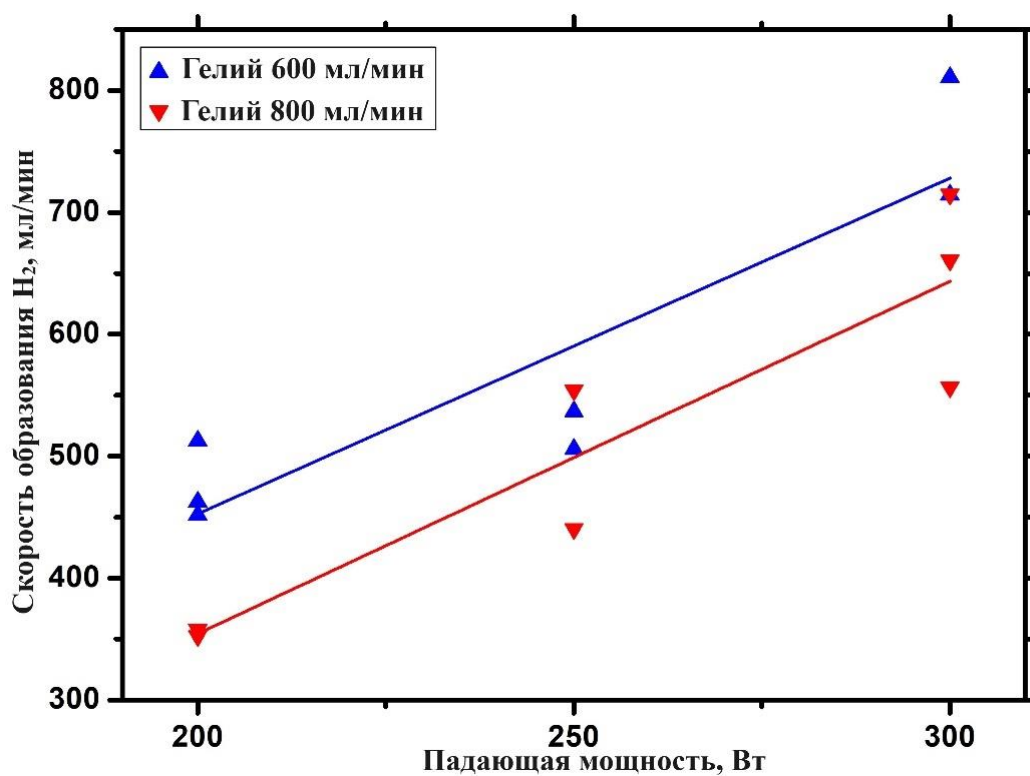


Рисунок 4.7 Зависимость скорости образования водорода от падающей мощности для двух значений расхода гелия [А7].

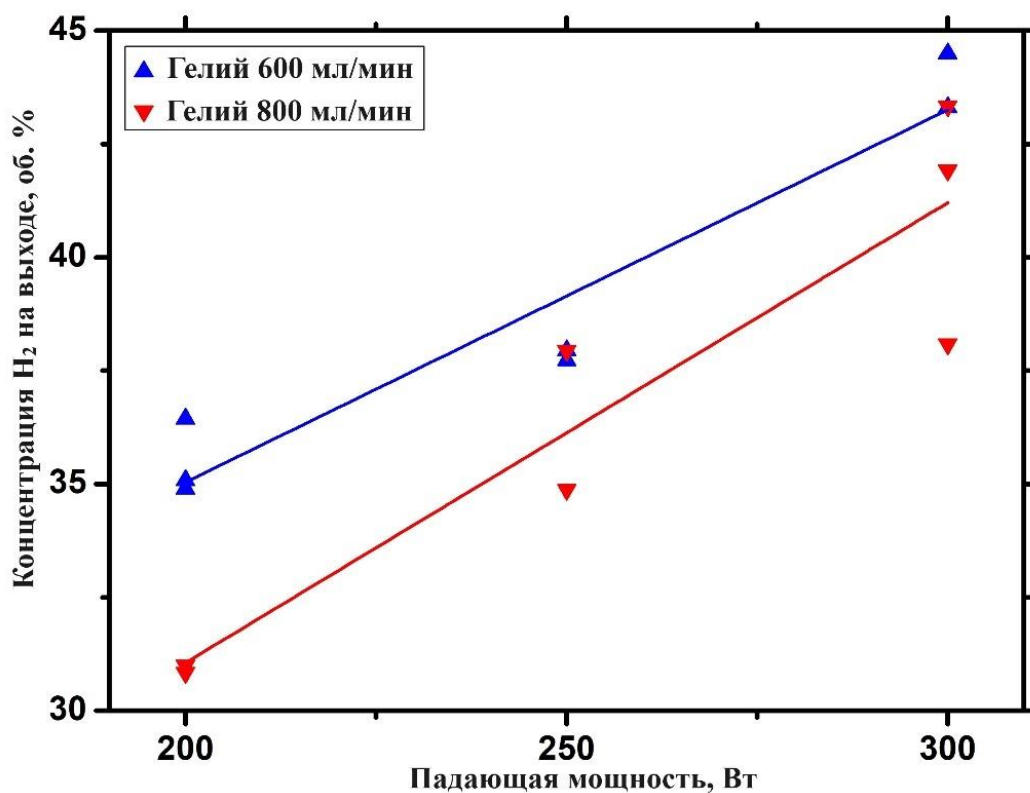


Рисунок 4.8 Концентрация водорода на выходе из реактора в зависимости от падающей мощности при барботаже гелия [А7].

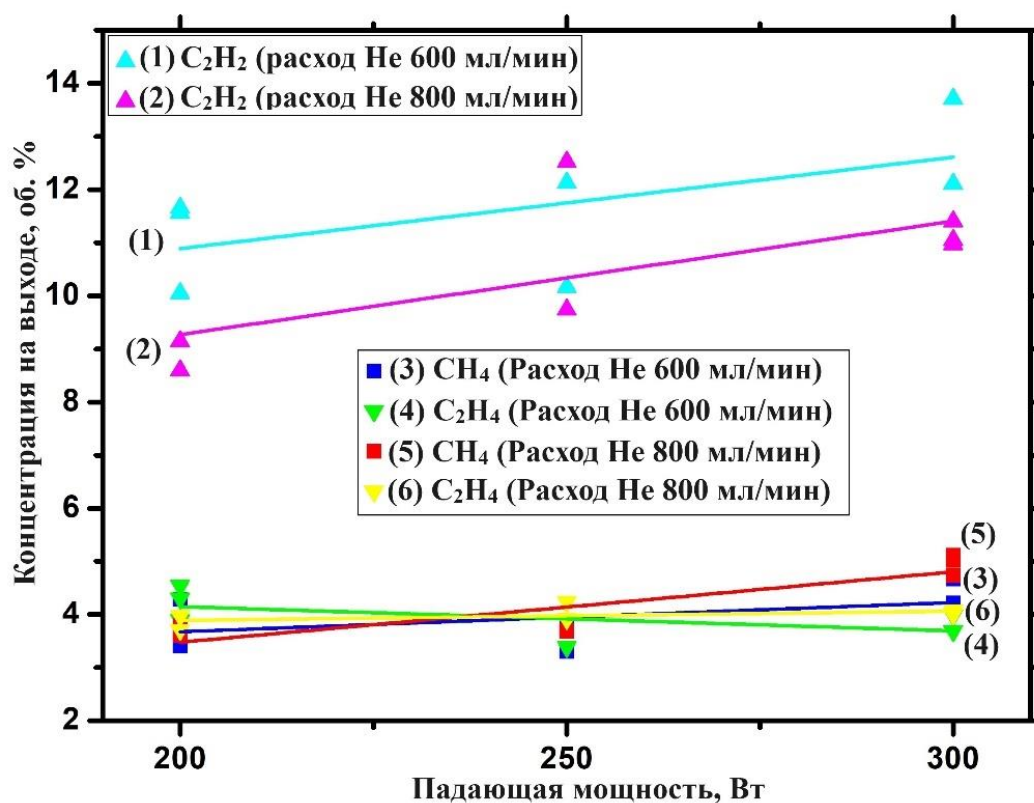


Рисунок 4.9 Концентрации углеводородных продуктов в зависимости от падающей мощности при барботаже гелия [А7].

Сравнение результатов, представленных на рисунках 4.7-4.9, с результатами, полученными при барботаже аргона в § 4.1, показывает, что состав основных продуктов схож; однако при барботаже гелия концентрация водорода и скорость образования всех продуктов выше, чем при барботаже аргона.

§ 4.3 Получение водорода и разложение CO₂ в микроволновом разряде в углеводородах с барботажем аргона и CO₂

Для разложения CO₂ используются различные типы газовых электрических разрядов: разряды постоянного тока, ВЧ- и микроволновые разряды, барьерные разряды. Практически отсутствуют сведения о подобных процессах, реализуемых в микроволновом разряде в жидких углеводородах [70]. В то же время этот разряд имеет ряд преимуществ по отношению к процессу разложения CO₂. Во-первых, разряд окружен жидкостью, пары которой поступают в разряд. Температура жидкости не превышает температуру кипения жидкости. Это обеспечивает высокую скорость заделки продуктов (в случае разложения CO₂ это важно для подавления обратных реакций, приводящих к образованию CO₂). Во-вторых, известно, что добавление метана и водорода в разряд с CO₂ улучшает разложение CO₂. Положительное влияние добавок CH₄ на степень конверсии CO₂ экспериментально наблюдалось в барьерном разряде [76–78], в реакторе

скользящей дуги [79–84], в искровом разряде [85], в тлеющем разряде [86], а также во вращающейся дуге [87]. Добавление водорода также увеличивает степень разложения CO_2 [A1, 88, 89]. Также показано, что такие добавки способствуют удалению кислорода из смеси продуктов с образованием воды.

Водород и метан — молекулы, которые образуются в микроволновых разрядах в жидких углеводородах [70]. Всё выше сказанное показывает преимущества разложения CO_2 в микроволновом разряде в жидких углеводородах.

Для исследования разложения CO_2 , с одновременным получением водорода в микроволновом разряде в Нефрасе C2 80/120 использовался реактор типа А (рис. 2.3). Давление над поверхностью жидкости равнялось атмосферному. В качестве антенны использовалась стальная трубка с коническим окончанием, внешний диаметр трубки 2 мм, толщина стенки 0,5 мм. В микроволновом разряде в углеводородах образуются твёрдые углеродсодержащие частицы, которые поглощают микроволновую энергию и мешают возникновению разряда [A7]. Для подавления процесса сажеобразования через трубку в жидкость подавалась смесь газов аргона и CO_2 . Расход аргона менялся в диапазоне 540–600 мл/мин, расход CO_2 менялся в диапазоне 0–74 мл/мин. Измерения проводились при падающей мощности 200–350 Вт.

Методика проведения эксперимента сохранялась, как описано в § 4.1. После каждого измерения жидкость обновлялась. Анализ газофазных продуктов на выходе из реактора в жидком Нефрасе C2 80/120 при введении в зону разряда разбавленного аргоном CO_2 показал, что основными компонентами смеси являются H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 , CO_2 и CO [A4]. Кислорода в продуктах не обнаружено. На рисунках 4.10 а, б, в, г показаны объемные скорости образования основных продуктов на выходе из реактора.

На рисунках 4.10 а, б, в, г показано, что объемные скорости образования углеводородных продуктов и водорода при добавлении CO_2 , как правило, уменьшаются по сравнению со скоростями, полученными без добавления CO_2 .

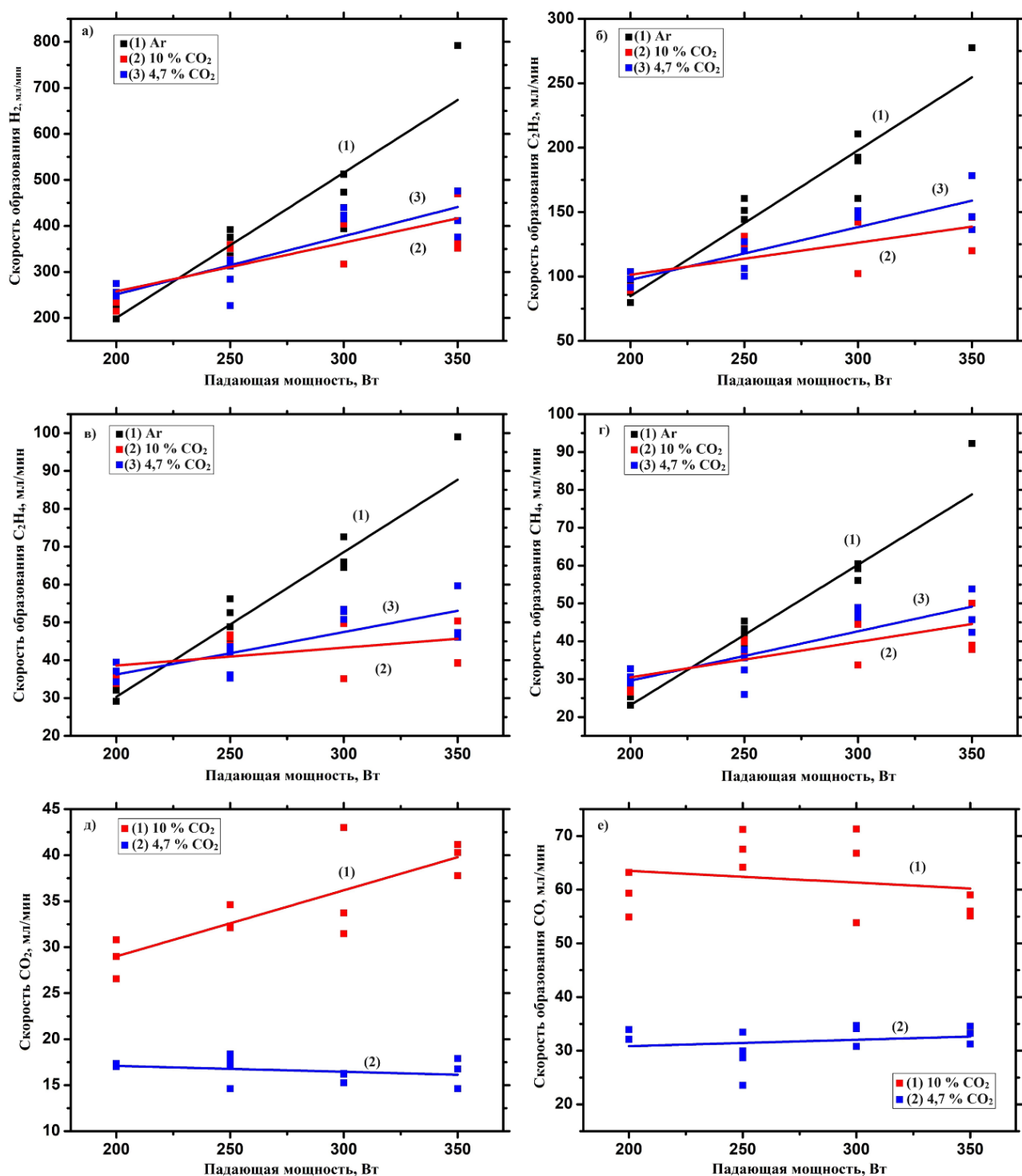


Рисунок 4.10 Зависимости скоростей газофазных продуктов на выходе из реактора от падающей мощности, при использовании барботажа смесью аргона и CO₂, с различным содержанием CO₂ [A5].

Причина уменьшения концентрации газообразных продуктов следующая. Продуктами микроволновых разрядов в жидких углеводородах, помимо газовых продуктов, являются твердые углеродсодержащие частицы [70]. При этом барботаж молекулярных газов практически не влияет на эффективность процесса образования твердой фазы. Для подавления этого процесса необходимо вводить в

плазму инертные газы, в частности аргон [90]. В условиях экспериментов общий расход смеси барботирующих газов оставался неизменным. При увеличении расхода CO_2 и постоянном общем расходе, концентрация аргона в плазме уменьшается, что способствует увеличению доли твердых частиц и уменьшению доли газообразных продуктов в образующихся продуктах. Это следует из результатов [90]. Обращает на себя внимание рост скорости CO_2 на выходе из реактора при расходе CO_2 на входе 10% от общего расхода смеси и падение выхода CO (рис. 4.10 д,е). Это означает, что степень разложения CO_2 в этом случае уменьшается с ростом падающей мощности. В то же время при меньшей скорости подачи CO_2 уменьшается его выходная скорость. Такое поведение выходов продуктов связано с изменением времени пребывания CO_2 в области разряда. Известно, что с ростом падающей мощности в микроволновом разряде в жидких углеводородах время жизни пузырька с плазмой на антенне уменьшается [A1]. Это означает, что время пребывания CO_2 в зоне разряда уменьшается и, соответственно, уменьшается степень разложения. Согласно [A1], время жизни плазменного пузырька вблизи антенны составляет около 1 мс. Оценки показывают, что при расходе CO_2 10% от общего расхода смеси время пролета молекул CO_2 через разряд составляет около 1 мс. Таким образом, эти времена сопоставимы и эффект можно наблюдать. Чем больше падающая мощность, тем меньше время жизни области разряда и меньше время пребывания. При меньшем расходе CO_2 уменьшение времени жизни разряда не происходит (рис. 4.10 д,е). Рассмотрим возможные пути разложения CO_2 в плазме, которые позволят объяснить результаты, представленные на рис. 4.10. Если предположить, что разложение CO_2 протекает в соответствии с реакцией [90]:



то, как следует из рис. 4.10 д, е, при малых значениях падающей мощности в продуктах наблюдается избыток оксидов углерода по сравнению с реакцией (4.1). Это может означать, в частности, что образующийся в реакции (4.1) кислород взаимодействует с углеводородными продуктами разложения Нефраса с образованием CO . Как следует из рис. 4.10 е, количество молекул CO на выходе из реактора, по крайней мере при малых падающих мощностях и содержании CO_2 10%, равно удвоенному количеству разложившегося CO_2 .

Известно, что при температурах, превышающих 1000°C (в условиях эксперимента температура превышает это значение [A7]), реакция взаимодействия CO_2 и CH_4 протекает с образованием H_2 и CO [91]:



Если предположить, что разложение CO_2 в экспериментальных условиях происходит согласно реакции (4.2), это объясняет количество молекул CO на выходе из реактора. Это также объясняет отсутствие кислорода в продуктах

реакции. Кроме того, увеличивается выход водорода по сравнению с случаем без добавления CO_2 .

Таким образом, можно предположить, что именно реакция (4.2) определяет процесс разложения CO_2 при барботаже CO_2 в микроволновый разряд в жидких углеводородах при низких падающих мощностях. При низких расходах CO_2 это наблюдается в целом диапазоне изучаемых падающих мощностей. При высоких расходах CO_2 и увеличении падающей мощности рассматриваемый механизм может нарушаться из-за сокращения времени пребывания CO_2 в области плазмы.

Влияние потока CO_2 на скорость образования продуктов в разряде с барботажем смесью газов рассмотрено отдельно. На рисунке 4.11 показана зависимость скорости образования водорода от расхода CO_2 в разряд для двух значений падающей мощности. Для данной серии объемный расход аргона равнялся 600 мл/мин и к нему добавлялся поток CO_2 . Как видно добавление CO_2 увеличивает скорость образования водорода. Аналогичные зависимости показаны на рисунке 4.12, для всех газовых продуктов разряда.

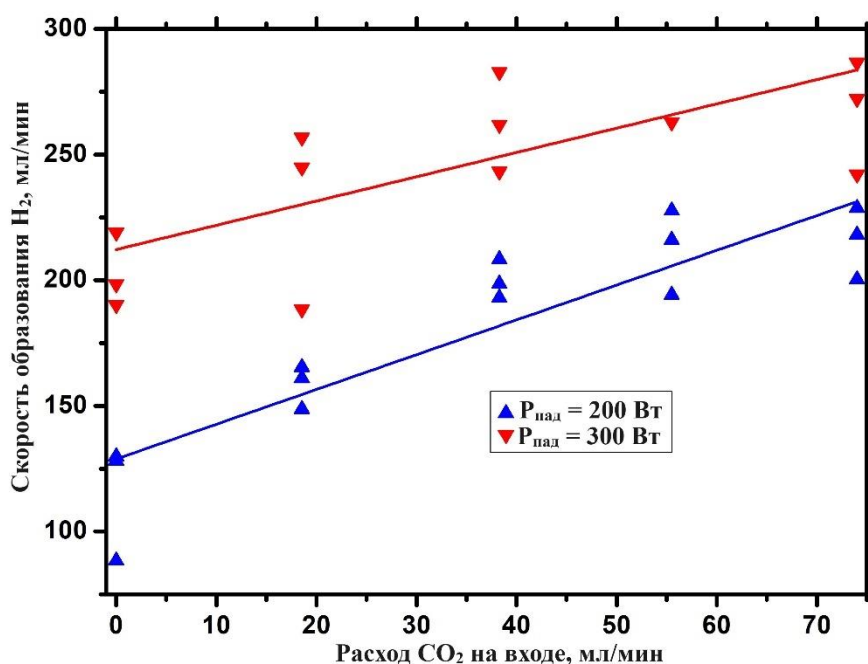


Рисунок 4.11 Зависимости скорости образования водорода от расхода CO_2 , для двух значений падающей мощности [A7].

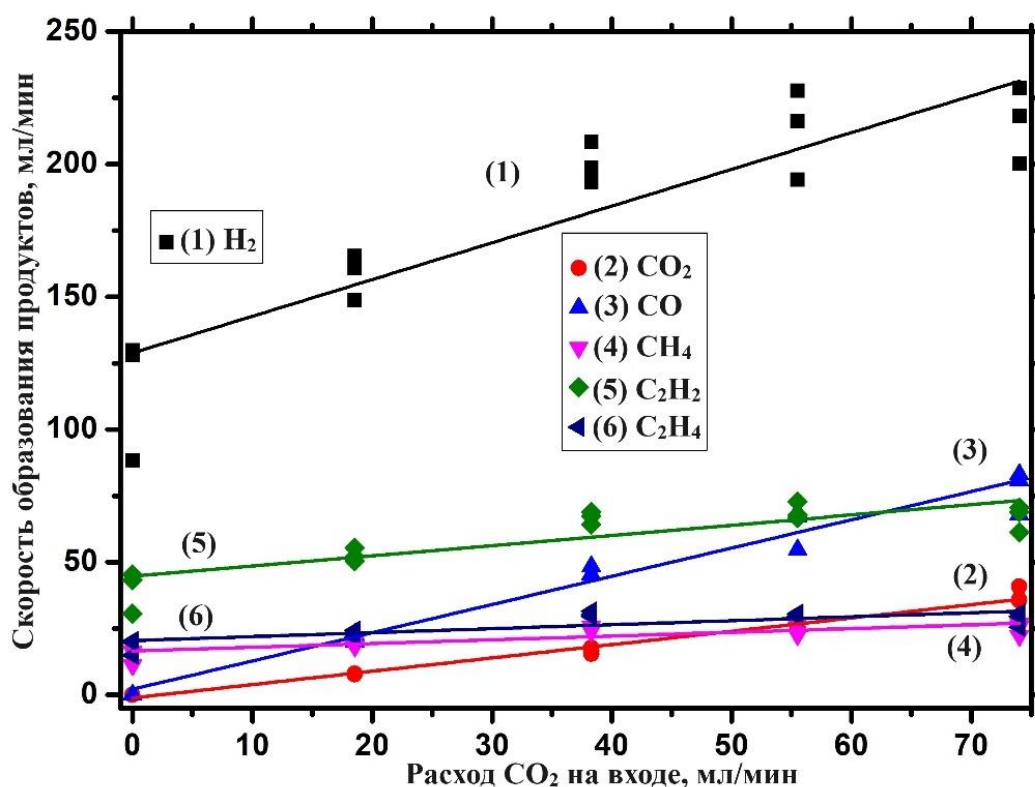


Рисунок 4.12 Зависимость скорости образования газовых продуктов от расхода CO₂ при падающей мощности 200 Вт [A7].

На рисунке 4.13 показана зависимость степени разложения CO₂ от падающей мощности. Объяснение зависимостей, представленных на рисунке 4.13, приведено в разделе 3.2.

Степень разложения CO₂ α (%) рассчитывается по формуле:

$$\alpha(\%) = \left(1 - \frac{Q^{CO_2}(\text{вых})}{Q^{CO_2}(\text{вх})}\right) * 100\% \quad (4.3)$$

где $Q^{CO_2}(\text{вх})$ и $Q^{CO_2}(\text{вых})$ — расход CO₂ [см³/с] на входе и выходе из реактора.

Рисунок 4.13 показывает, что в разряде достигнуты высокие степени разложения CO₂. Сравнение с данными, приведенными в обзоре по разложению CO₂ в обычных микроволновых разрядах при атмосферном давлении [92], показывает, что достигнутые степени разложения CO₂ соответствуют лучшим показателям, известным в литературе по микроволновым разрядам. Результаты, представленные на рисунке 4.13, открывают путь для оптимизации процесса.

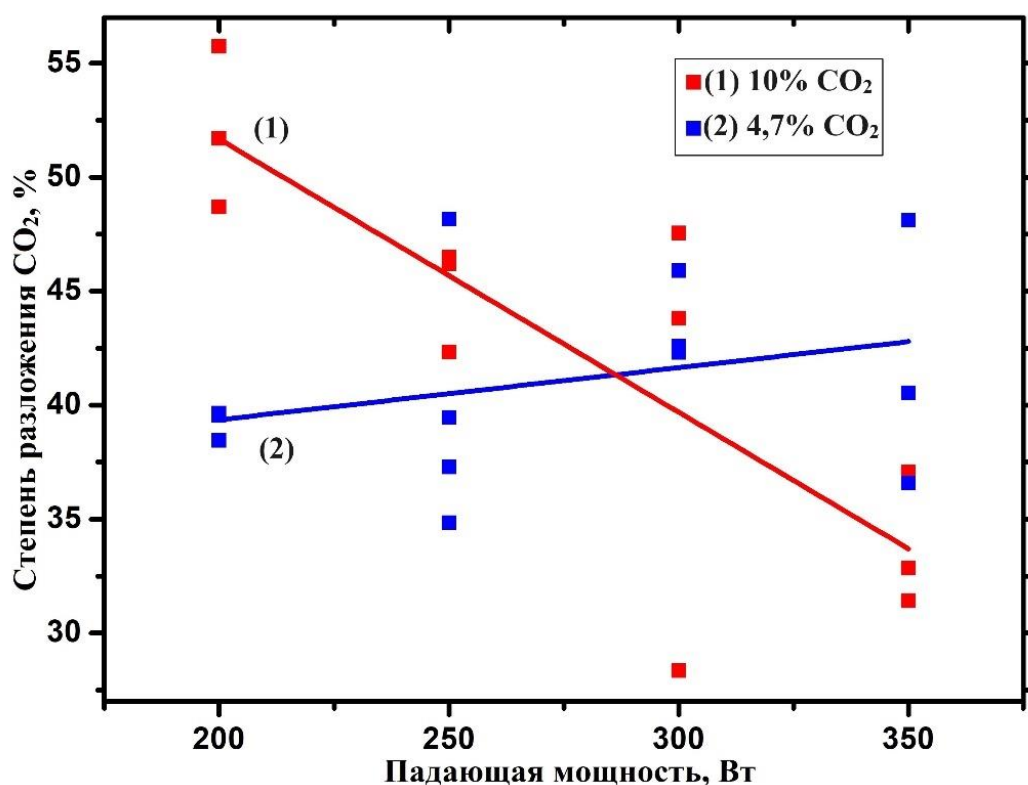


Рисунок 4.13 Зависимость степени разложения CO₂ от падающей мощности, для двух концентраций CO₂ в барботируемой смеси [A5].

Определить энергетическую эффективность процесса разложения CO₂ в условиях наших экспериментов довольно сложно. Это связано с тем, что энергия, подводимая в разряд, расходуется не только на разложение CO₂, но и на образование водорода и других газовых продуктов из Нефраса, и определить распределение энергии между этими процессами в экспериментах проблематично. Если всё же предположить, что вся поглощенная энергия в плазме идет на разложение CO₂, то энерговклад на разложение CO₂ составляет около 100 эВ/моль, а энергетическая эффективность процесса составляет 0,5–2 % (определяется отношением входной энергии к энергии разрыва связей в молекуле CO₂). Сравнение этих показателей с данными из [92] показывает, что они значительно хуже известных данных, особенно по энергетическим затратам на разложение CO₂. Это подтверждает, что неправомерно приписывать всю поглощенную плазмой энергию как потерю энергии на разложение CO₂ в наших экспериментах.

Эффективность плазменно-химического процесса определяется не только эффективностью достижения желаемого результата (в нашем случае, разложения CO₂), но и возможностью получения сопутствующих полезных продуктов. В нашем случае таким продуктом является водород.

Результаты исследования показали, что содержание водорода в газовой смеси на выходе из реактора составляет 50-60 %, объемная скорость образования водорода находится в диапазоне 220-475 мл/мин, энергетическая эффективность

образования водорода, рассчитанная по падающей мощности, составляет от 65 до 81 Нл/кВт×ч. Эти значения сопоставимы с показателями, полученными при микроволновом разряде в жидком н-додекане (1560 мл/мин и 74 Нл/кВт×ч) [17] и превосходят показатели, полученные в барьерном разряде в C₁-C₁₆ алканах (17-34 мл/мин и 24-121 Нл/кВт×ч, где лучшие результаты получены в н-гексадекане) [93].

§ 4.4 Получения водорода в водном растворе этанола

Спирты и, в частности, этанол являются перспективным сырьем для получения водорода в плазме электрических разрядов [39, 94–102] Это обусловлено преимуществами этанола перед другими источниками водорода, такими как углеводороды: безопасность и простота транспортировки и хранения, широкий спектр исходных материалов для получения этанола, высокое содержание водорода по сравнению с другими топливами, низкая биотоксичность и т. д. В обзоре [103] рассмотрены физико-химические основы и механизмы плазменного риформинга этанола, получения водорода в условиях дугового разряда, в плазменно-каталитических системах, в малогабаритных плазменных устройствах и т. д.

Интерес к спиртам как исходному материалу для получения водорода обусловил появление публикаций по моделированию процессов в таких средах [104–107]. В работе [108], посвящённой микроволновому разряду в жидкости, представлена модель, описывающая процессы в газовом пузырьке, остывающем после отрыва от антенны. Результаты исследования продуктов микроволнового разряда в жидкости при давлении 100 Торр описаны в [38, 108].

Для исследования возможности применения микроволновых разрядов в водных растворах этанола для получения водорода, использовался реактор типа Б (рис. 2.3 б). Давление над поверхностью жидкости равнялось атмосферному. В качестве антенны использовался вольфрамовый стержень, легированный лантаном (2%), диаметром 3 мм. Лантан имеет низкий потенциал ионизации ($\approx 5,6$ эВ) и способствует возникновению разряда. Водные растворы этанола смешивались заранее, объемная концентрация этанола в растворе менялась в диапазоне 48-96 об. %. Измерения проводились при падающей мощности 500-650 Вт.

Результаты хроматографического анализа основных газовых продуктов, образующихся в микроволновом разряде в водных растворах этанола с различными концентрациями этанола, показаны на рис. 4.14-4.16.

Стоит отметить слабую зависимость основных газовых продуктов (H₂ и CO) от мощности. Подобные результаты как по концентрации, так и по зависимости от мощности получены в [38, 108] в экспериментах при давлении около 100 Торр. Соотношение объемных концентраций H₂ и CO является слабозависимой функцией от падающей микроволновой мощности и концентрации этанола в растворе и

находится в диапазоне от 2,15 до 2,4. На рис. 4.15 и 4.16 показана сильная зависимость концентрации ацетилена от содержания этанола в растворе и от падающей мощности. В разряде в водных растворах этанола, с содержанием этанола 48 об. % и 72 об. %, образование сажи не наблюдалось. Известно, что добавление воды в раствор этанола подавляет образование сажи (см., например, [38, 108]).

Следует отметить, что на рисунках 4.14 и 4.15 показана зависимость от падающей мощности. Измерение мощности, поглощенной плазмой, является сложной задачей, поскольку можно измерить только поглощенную мощность в секции разряда. В нее, помимо мощности, поглощенной в разряде, входит мощность, поглощенная элементами секции разряда. Возможное излучение энергии за пределы камеры, хотя эта доля должна быть небольшой, так как реактор находится в металлической сетке. Другим источником ошибки является поглощение энергии в жидкости. При использовании неполярных углеводородов это значение невелико из-за малого значения тангенса потерь. В случае спиртов и особенно их водных растворов поглощение становится значительным. Учитывая вышеизложенное, определение энергии, поглощенной плазмой, является проблемой с множеством неизвестных. Поэтому целесообразно рассматривать общие затраты на образование необходимых веществ как энергетические затраты. Очевидно, что полученное значение является параметром используемой экспериментальной установки.

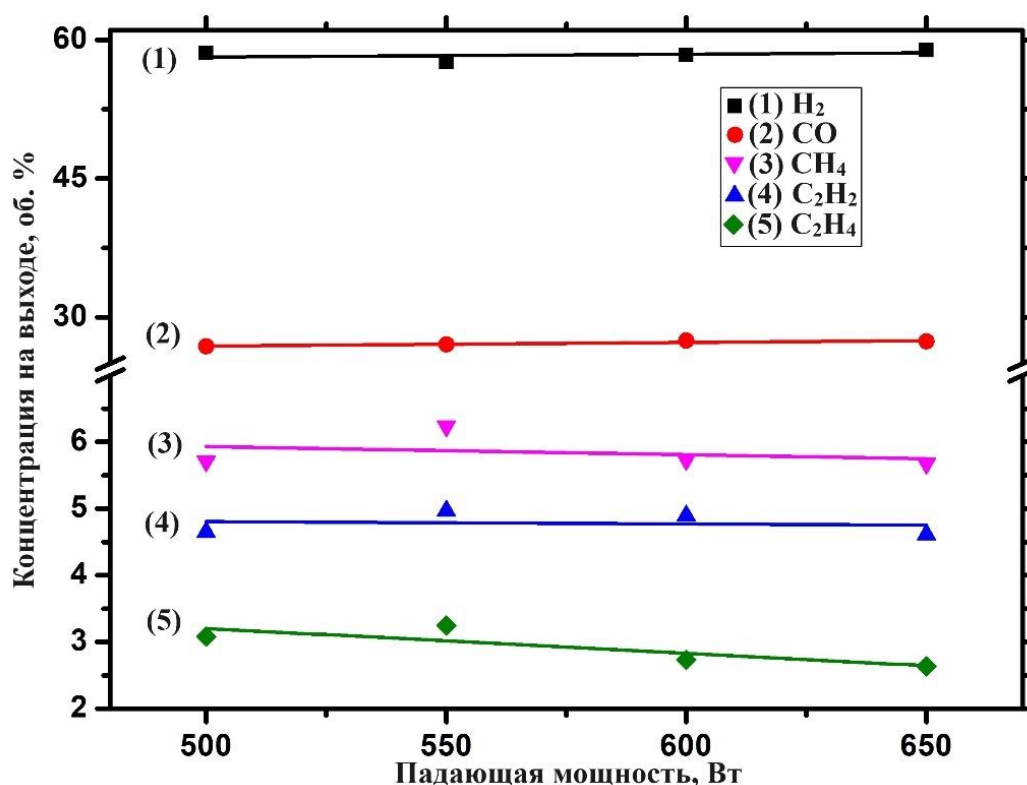


Рис. 4.14 Зависимость концентрации основных газовых продуктов от падающей мощности при концентрации этанола в растворе 72 об. % [A6].

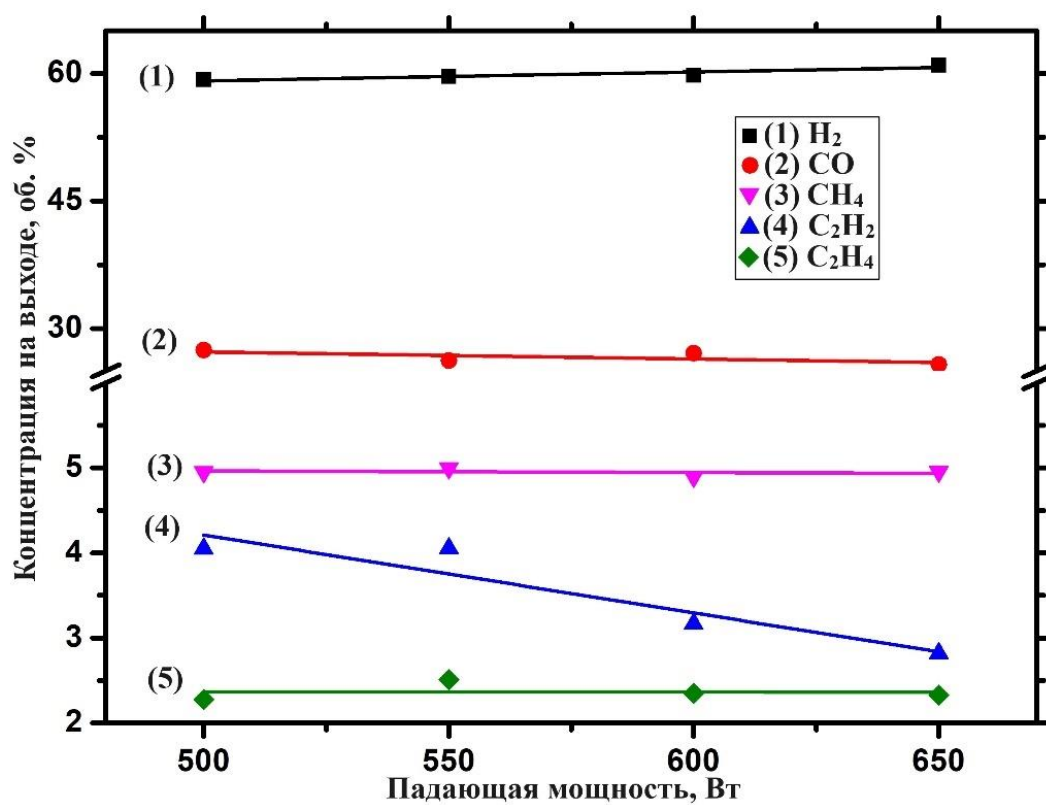


Рис. 4.15 Зависимость концентрации основных газовых продуктов от падающей мощности при концентрации этанола в растворе 48 об. % [A6].

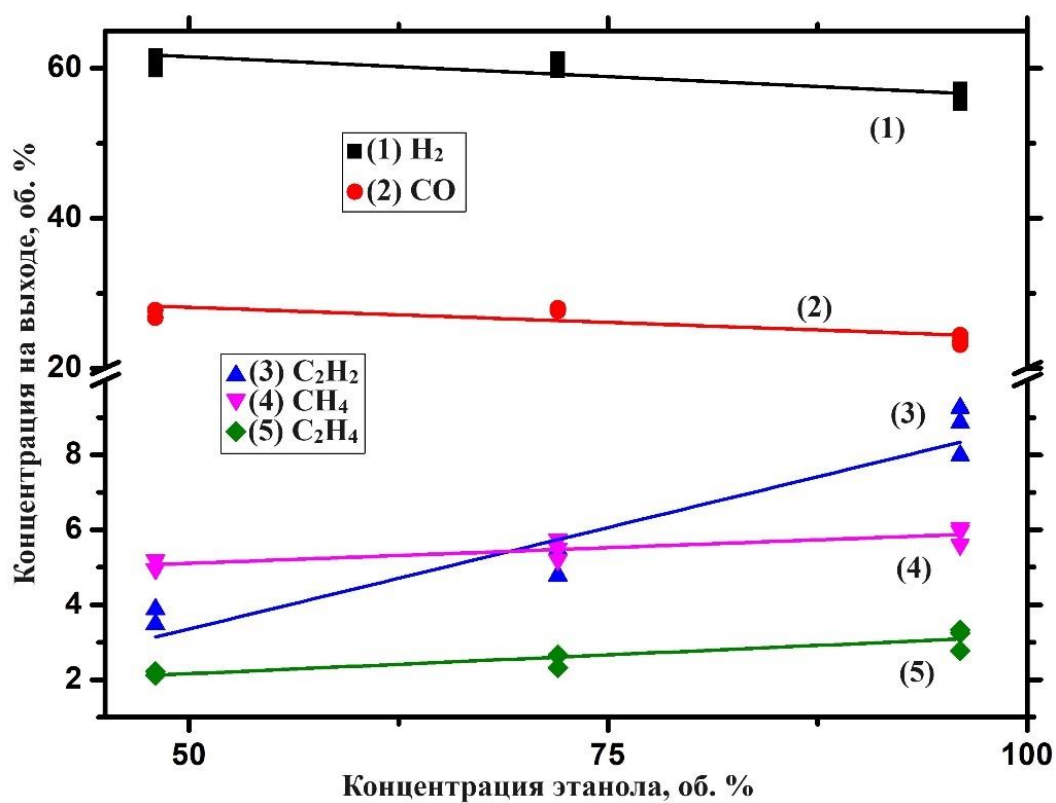


Рис. 4.16 Зависимость концентрации основных газовых продуктов от концентрации этанола в растворе при падающей мощности 600 Вт [A6].

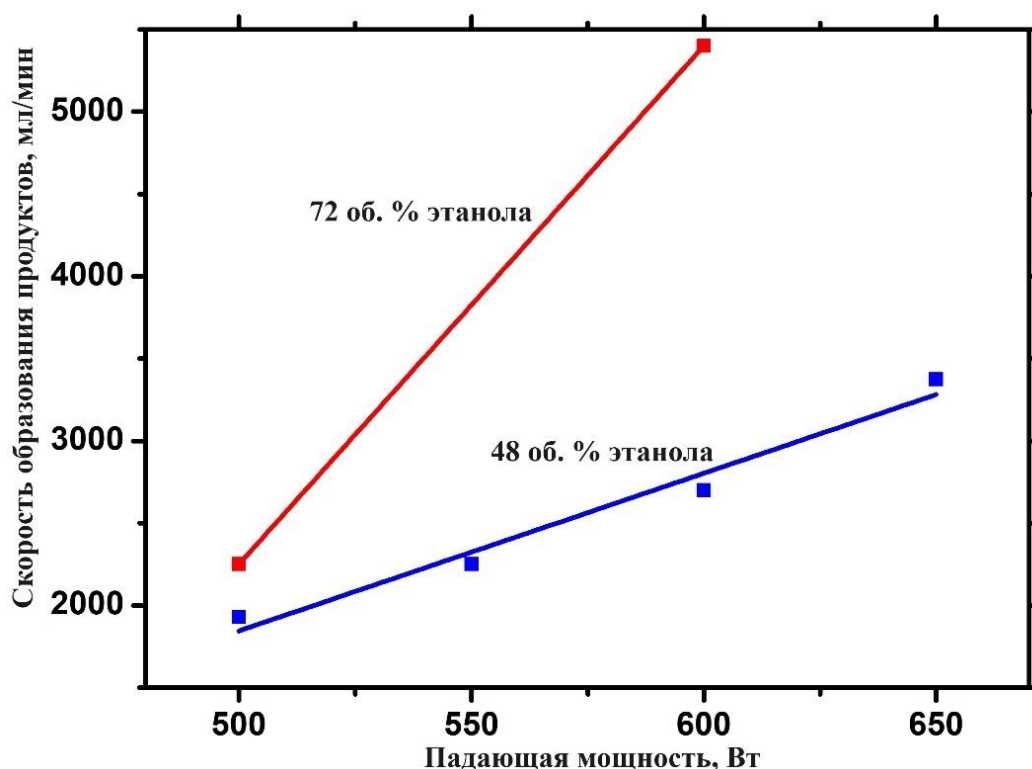


Рис. 4.17 Зависимость скорости образования газовых продуктов от падающей, для двух концентраций этанола в растворе [А6].

Общая скорость образования газовых продуктов на выходе из системы после холодильника увеличивается с увеличением содержания этанола в растворе и с увеличением падающей мощности. Рис. 4.17 показывает такую зависимость для двух значений концентрации этанола в растворе. При низких концентрациях этанола в растворе зависимость общей скорости образования газовых продуктов от падающей мощности значительно слабее, чем при высоких концентрациях этанола.

Слабая зависимость основных газофазных продуктов разряда от падающей мощности (рис. 4.14, 4.15) объясняется пузырьковым механизмом [А1-А3]. С ростом падающей мощности увеличение поглощения энергии в разряде обеспечивается увеличением числа разрядных импульсов в единицу времени.

Слабая зависимость от концентрации этанола в растворе (рис. 4.16) объясняется следующим образом. Разряд зажигается в газовом пузырьке у антенны, состоящем из паров жидкости. Из-за разных температур кипения этанола и воды содержание этанола в паровой фазе раствора отличается от такового в жидкой фазе. Максимальное значение содержания этанола в парах соответствует азеотропной смеси (89,4 об. %). При 50% растворе этанола в парах содержится 65,3% этанола по объему. Именно в таких смесях зажигается разряд с антенны. То есть концентрация этанола в парах значительно больше концентрации в растворе.

При практически неизменном составе газовой смеси на выходе общий расход газовых продуктов на выходе из системы (рис. 4.17) существенно зависит как от

состава раствора, так и от падающей мощности. Объяснение также основано на описанных выше физических процессах.

Эксперименты показали, что с ростом концентрации этанола в растворе и постоянной падающей мощностью увеличивается также число разрядных импульсов и интегральная интенсивность излучения разряда. Это приводит к более высоким значениям суммарной скорости образования газообразных продуктов на выходе из системы при большей концентрации этанола в растворе. Более быстрое увеличение общего расхода газовых продуктов на выходе из системы с большей концентрацией этанола в растворе объясняется тем, что меньшее содержание воды в растворе приводит к меньшему поглощению падающей мощности в растворе. Это означает, что на единицу увеличения падающей мощности большему увеличению поглощенной мощности соответствует большая концентрация этанола в растворе.

§ 4.5 Получение водорода в разряде в воде с барботажем метана

Основными методами получения водорода из углеводородов (чаще всего используют метан) являются паровая конверсия, конверсия диоксида углерода, частичное окисление и пиролиз. [109–111] Основным промышленным методом получения водорода является паровая конверсия в присутствии катализатора, но ведутся обширные исследования по поиску альтернативных способов получения водорода.

В данном разделе представлены результаты исследования процесса получения обогащенной водородом газовой смеси в микроволновом разряде, генерируемом в воде при атмосферном давлении с барботажем метана через зону разряда (паровая конверсия). Следует отметить, что данный процесс с использованием микроволнового разряда в чистой воде и морской воде при давлении над жидкостью 10 кПа ранее экспериментально изучен в работе Ванга и коллег. [112–114] Основное внимание в настоящей статье уделено анализу плазмохимических процессов в такой малоизученной плазменной системе при атмосферном давлении.

В работе использовался реактор типа Б (рис. 2.3 б). В качестве антенны использовался вольфрамовая трубка, диаметром 3 мм и толщиной стенки 1 мм, через которую в жидкость подавался метан. Для уменьшения минимальной мощности, необходимой для возникновения разряда, в воду добавляли небольшое количество гидроксида калия (KOH), таким образом получали раствор с концентрацией KOH 0,025 моль/л. Измерения проводились при падающей мощности 550-650 Вт, стоит отметить, что при больших значениях падающей мощности наблюдалась сильная эрозия центральной антенны. В условиях эксперимента поток метана менялся в диапазоне 25-74 мл/мин.

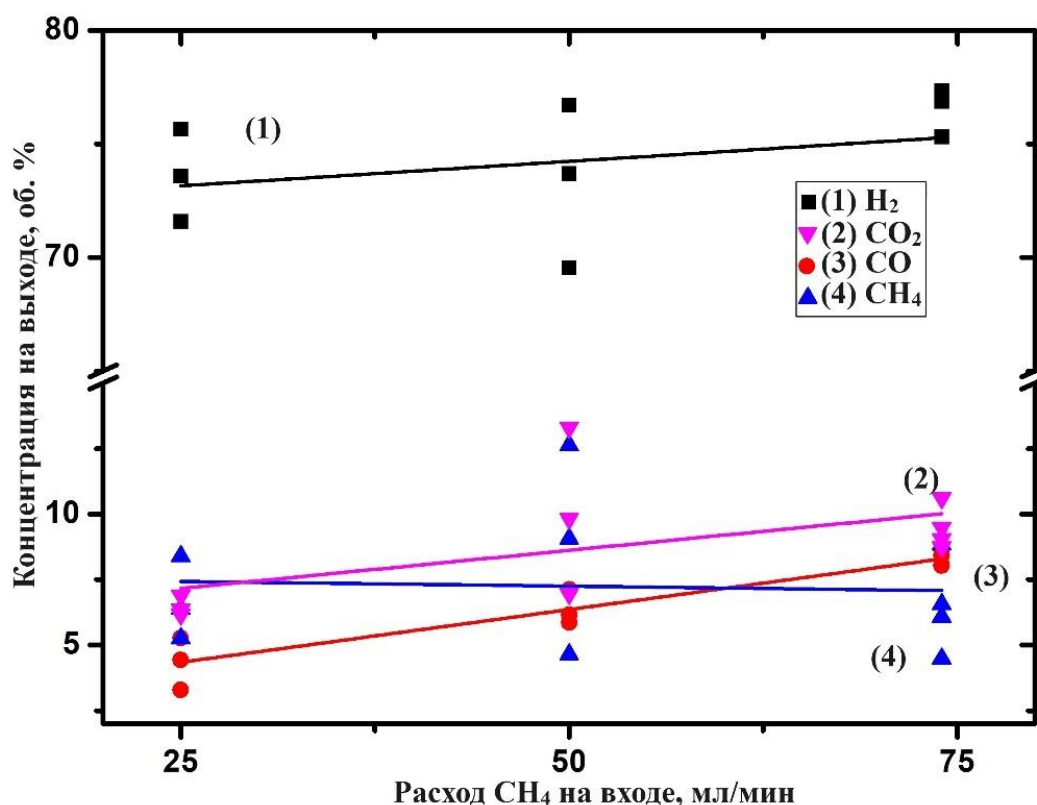


Рисунок 4.18 Зависимости концентраций основных продуктов разряда от расхода метана, при падающей мощности 650 Вт [A10].

На рисунках 4.18–4.21 показано процентное содержание основных газовых продуктов реакции на выходе разряда при различных расходах метана и различных падающих мощностях. Во всех проведенных экспериментах не наблюдалось образования сажи. Это позволяет контролировать баланс углерода на входе и выходе реактора по углеродсодержащим молекулам (CH₄ на входе и CH₄, CO и CO₂ на выходе с учетом измеренной скорости их образования). Скорость образования продуктов определялась по общей скорости заполнения калиброванного объема с учетом содержания продуктов в образце. Следует отметить, что погрешность измеренных значений достаточно велика. Для водорода погрешность составляет 5–7 %, а для других продуктов достигает 30 %. Причина этой погрешности не совсем ясна. По-видимому, она связана с нестабильностью разряда при одних и тех же внешних параметрах (падающая мощность, положение согласующих элементов в волноводном тракте, расход метана).

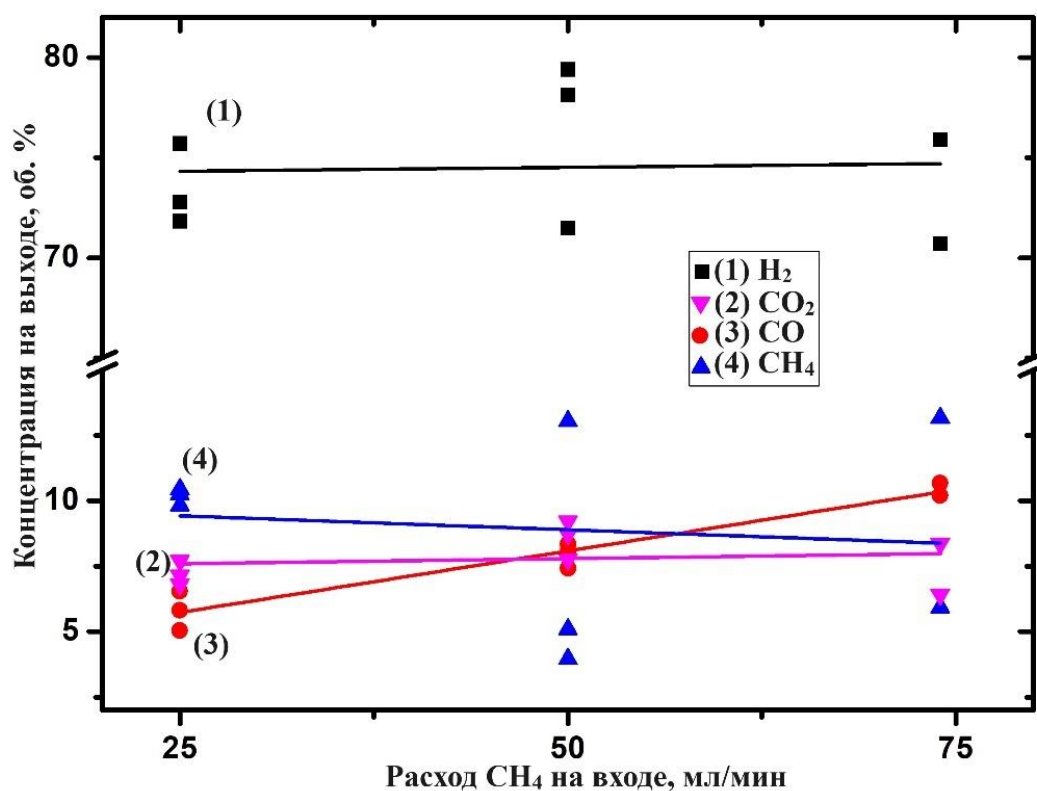


Рисунок 4.19 Зависимости концентраций основных продуктов разряда от расхода метана, при падающей мощности 600 Вт [A10].

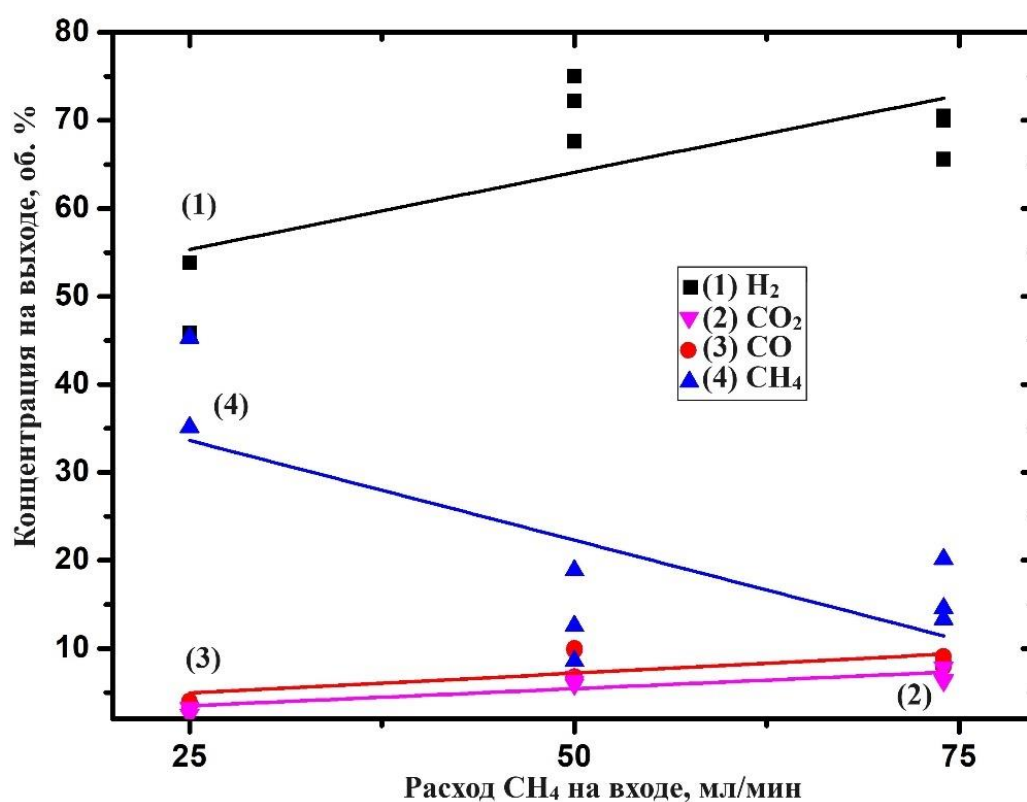


Рисунок 4.20 Зависимости концентраций основных продуктов разряда от расхода метана, при падающей мощности 550 Вт [A10].

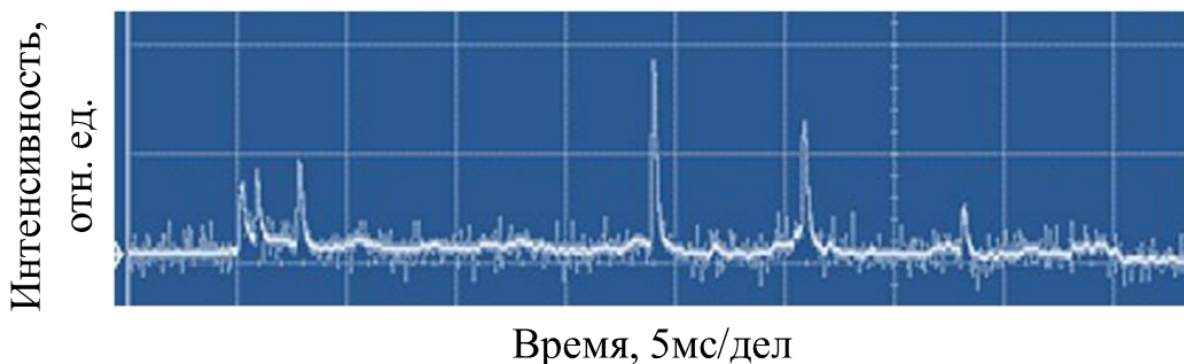


Рисунок 4.21 Осциллограмма сигнала с фотодиода [A10].

Видно, что основным компонентом газовой смеси на выходе из реактора является водород, и его концентрация достигает 77%. Причем при падающих мощностях 650 и 600 Вт и расходе метана 25–74 мл/мин концентрация водорода практически не зависит как от мощности, так и от расхода метана на входе в реактор. Следует отметить, что в этих режимах содержание метана также не зависит от его расхода на входе в реактор. При минимальной исследованной падающей мощности наблюдается зависимость содержания водорода от расхода метана на входе. Содержание метана уменьшается с увеличением скорости его поступления в реактор.

Из остальных продуктов интерес представляют концентрации CO и CO_2 , причем концентрация CO_2 в ряде режимов превышает концентрацию CO . Отметим, что при традиционной паровой конверсии метана концентрация CO существенно превышает концентрацию CO_2 .

Сразу следует сказать, что наличие значительного количества метана в смеси на выходе из реактора свидетельствует о достаточно низкой величине его конверсии (40–70%). Это связано со спецификой разряда в жидкостях. Разряд нестационарный и периоды существования активной формы разряда чередуются с паузами, в течение которых метан проходит через реактор без переработки. Поэтому даже при высокой степени конверсии метана за период разряда общая степень конверсии оказывается низкой.

На рисунке 4.22 представлена зависимость скорости образования водорода от падающей мощности и расхода метана на входе в реактор. Видно, что увеличение обоих параметров приводит к увеличению скорости образования водорода. Напомним, что содержание водорода в газовой смеси практически не зависит от этих параметров. Этот результат опять же связан с особенностями разряда в жидкости, которые обсуждались ранее в работе [A6]. Причина в том, что с ростом этих параметров увеличивается частота разрядов, которая регистрируется с помощью фотодиода. Эксперименты с регистрацией интегрального по времени излучения разряда фотодиодом в длительном режиме показали, что интенсивность

излучения разряда увеличивается с ростом падающей мощности. Таким образом, увеличивается время воздействия разряда на газовую среду, что приводит к увеличению скорости образования водорода. Этот факт иллюстрируют полученные в настоящей работе результаты из таблицы 4.1.

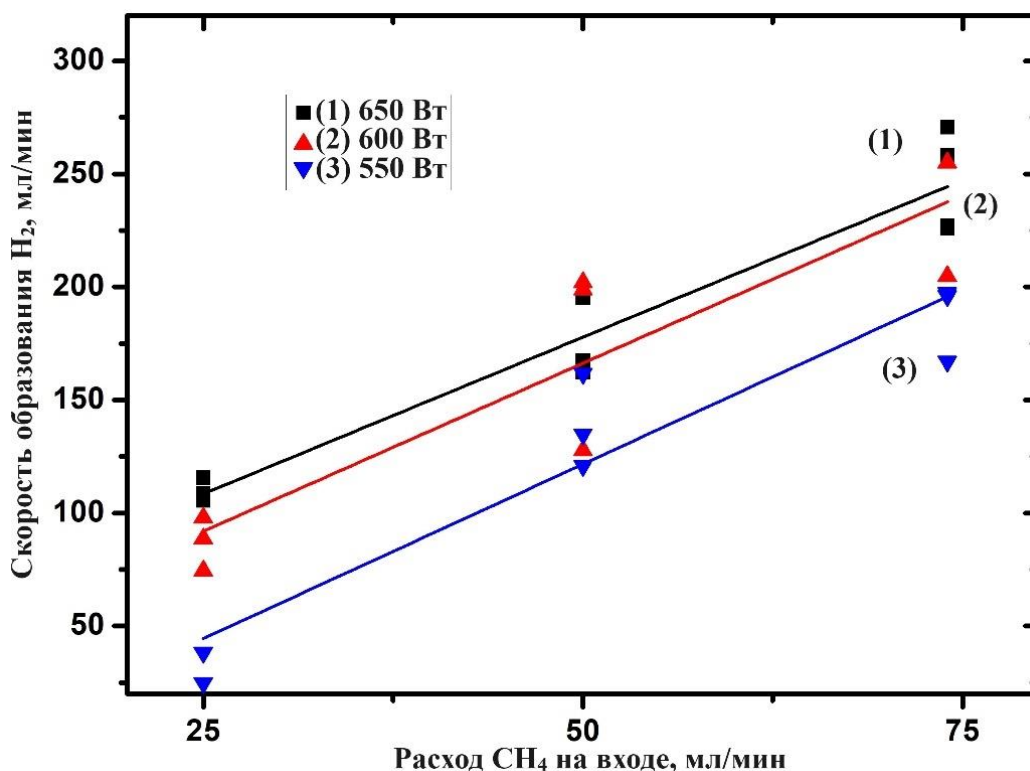


Рисунок 4.22 Зависимость скорости образования водорода от расхода метана, для трех значений падающей мощности [A10].

Таблица 4.1 Зависимость интегрального свечения разряда от падающей мощности [A10].

Падающая мощность, Вт	Интегральное излучение плазмы, отн. ед.
550	445,1
600	485,0
650	689,0

Энерговклад на образование водорода при потоке метана 74 мл/мин составляет 25, 23,5 и 18,2 л/кВт×ч для падающей мощности 650, 600 и 550 Вт соответственно. Эти значения примерно в два раза меньше, чем представленные в работе Ван и др. [112], но в этой работе результаты были получены при более высоких падающих мощностях и более высоком потоке метана.

§ 4.6 Выводы

1. Представлены результаты исследования возможности применения микроволнового разряда в жидких углеводородах с барботажем благородного газа (аргона и гелия) для получения водорода. Разряд инициировался при падающей мощности 200–350 Вт, расходе газа 400–800 мл/мин и при атмосферном давлении над поверхностью жидкости. В качестве представителя жидких углеводородов использовался нефтяной растворитель Нефрас С2 80/120 (смесь легких углеводородов с температурой кипения 80–120 С, в состав Нефраса входит до 71 % гептана и его изомеров). Установлено что соотношение продуктов не зависит от падающей мощности и расхода газа ($\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_4:\text{CH}_4 = 8:3:1,3:1$ для аргона и 11,5:3:1:1 для гелия). Определены зависимости скоростей образования продуктов и концентраций газофазных продуктов от падающей мощности и расхода газа. В случае разряда с барботажем гелия скорость образования продуктов выше, чем с барботажем аргона. Совокупность полученных результатов указывает на роль метастабильных атомов в плазмохимических реакциях. Полученные зависимости объясняются изменением соотношения газа и паров углеводородов в пузырьке газа, в котором существует разряд.

2. Исследована возможность получения водорода с одновременным разложением CO_2 в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 с барботажем смеси газов аргона и CO_2 . Разряд инициировался при падающей мощности 200–350 Вт, расходе аргона 540–600 мл/мин и расходе CO_2 0–74 мл/мин, при атмосферном давлении над поверхностью жидкости. Установлены основные реакции, определяющие разложение CO_2 . Определены зависимости скоростей образования, концентраций газофазных продуктов и степени разложения CO_2 от падающей мощности и расхода газов. Установлено, что скорость образования продуктов увеличивается при добавлении в зону разряда CO_2 , что обусловлено ростом поглощаемой мощности при постоянной падающей мощности. Максимальная степень разложения CO_2 в экспериментальных условиях равняется 55 %.

3. Исследована возможность получения водорода в микроволновом разряде в водном растворе этанола при атмосферном давлении над поверхностью жидкости. Разряд инициировался при падающей мощности 500–650 Вт, концентрация этанола в растворе менялась в диапазоне 48–96 об. %, давление над поверхностью жидкости равнялось атмосферному. Исследование основных газовых продуктов разряда показало, что среди газовых продуктов (H_2 , CO , C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4) преобладают H_2 (≈ 60 об. %) и CO (≈ 30 об. %). Показано, что состав продуктов реакции в микроволновом разряде в водном растворе этанола при атмосферном давлении практически не зависит от падающей мощности и содержания этанола в растворе,

но общий расход газовых продуктов на выходе системы увеличивается с ростом падающей мощности и содержания этанола в растворе. Это является особенностью микроволнового разряда в жидкости и определяется временем жизни единичного разряда вблизи поверхности антенны.

4. Исследована возможность получения водорода в микроволновом разряде в водном растворе этанола при атмосферном давлении над поверхностью жидкости. Разряд создавался в воде с небольшим добавлением гидроксида калия (0,025 моль/л). Получены зависимости скоростей образования продуктов и концентраций газофазных продуктов от падающей мощности 550–650 Вт и расходе метана 25–74 мл/мин. Основным компонентом газовой смеси на выходе из реактора является водород, его концентрация достигает 75%. Остальные газовые компоненты на выходе из реактора — CH_4 , CO и CO_2 .

Основным продуктом плазмохимических реакций является водород, в таблице 4.2 обобщены лучшие, из полученных нами, результаты по получению водорода и аналогичные результаты известные в литературе для микроволнового разряда в жидкости.

Таблица 4.2 лучшие результаты по получению водорода.

Ссылка на статью	Среда в которой возникал разряд	Макс. скорость образования H_2 (мл/мин)	Концентрация H_2 (об. %)	Макс. энергозатраты на образование H_2 (Нл/кВт×ч)
Микроволновый разряд при атмосферном давлении ^[17]	n-додекан + Ar	1560	74	74.28
Микроволновый разряд при пониженном давлении ^[38]	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(70\%) + \text{H}_2\text{O}$	13530	60	541,2
Микроволновый разряд при пониженном давлении ^[112]	$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$	1150	70	76
Наша работа ^[A7]	Нефрас + Ar	791	62	135,6
Наша работа ^[A7]	Нефрас + He	811	64	162,2

Наша работа ^[A5]	Нефрас + Ar + CO ₂	475	58	81
Наша работа ^[A6]	C ₂ H ₅ OH(72%) + H ₂ O	3240	59	324
Наша работа ^[A9]	H ₂ O + CH ₄	270	77	25

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации представлены результаты исследования физических особенностей микроволнового разряда в жидком диэлектрике и рассматриваются различные применения данного типа разряда. Основные результаты диссертации формулируются следующим образом.

1. Исследованы начальные стадии микроволнового разряда в жидких диэлектриках (Нефрас С2 80/120, водные растворы этанола, вода) с использованием барботажа (аргон, гелий, смесь аргона и CO_2) и без него. Показано, что микроволновый разряд в жидком диэлектрике является нестационарным, существует в виде последовательности уединенных разрядов (пузырьки с плазмой). Увеличение мощности приводит к уменьшению времени существования пузырька с плазмой и к увеличению частоты образования разрядов. При этом свойства пузырька с плазмой практически не зависят от мощности. Показано, что электронный удар играет решающую роль в кинетике процессов в плазме на малых временах.
2. Показано, что другой важной особенностью данного типа разряда при реализации плазмохимических процессов является естественная закалка (быстрое охлаждение) продуктов реакции парами испаряемой жидкости в объем пузыря после прекращения разряда (в разрядах в воде скорость закалки достигает 10^7 градусов в секунду). В традиционных плазмохимических процессах закалка является дополнительной стадией плазмохимического процесса.
3. Исследована специфика существования разряда в Нефрасе С2 80/120 с двумя конфигурациями антенн. Показано, что в случае конической антенны разряд привязан к вершине конуса, это связано с усилением поля на кончике антенны. В случае закругленного конца разряд перемещается во времени по поверхности кончика антенны. Определены скорости роста пузырька с плазмой.
4. Показано, что ударная волна, возникающая при пробое в газовом пузырьке на конце антенны, возбуждает затухающие звуковые колебания в объеме реактора над поверхностью жидкости. Частоты звуковых колебаний соответствуют частотам собственных резонансных колебаний газового столба в реакторе. Отраженная от поверхности жидкости ударная волна вызывает колебание газового пузырька, созданного разрядом в жидкости, и течение жидкости к основанию антенны.
5. Исследована динамика изменения спектров излучения разряда в Нефрасе С2 80/120 с барботажем дополнительными газами (аргон, гелий, смесь аргона и углекислого газа). Показано, что при добавлении благородного газа в разряд разложение паров углеводорода происходит с участием метастабильных атомов инертного газа. Показано, что вращательная и колебательная температуры электронно-возбужденных состояний различаются в начальный момент времени,

через несколько секунд с момента появления разряда достигается равновесие по этим температурам. В случае разряда с барботажем гелия вращательная и колебательная температуры ниже, чем с барботажем аргоном, это связано с большей теплопроводностью гелия.

6. Исследована возможность применения микроволнового разряда в жидких диэлектриках (Нефрас С2 80/120, водные растворы этанола, вода) при барботировании дополнительных газов (аргон, гелий, метан) для получения водорода при атмосферном давлении. Основным продуктом разряда является водород. Показано, что состав продуктов незначительно зависит от падающей мощности, а скорость образования продуктов прямо пропорциональна падающей мощности. Наилучший результат по скорости образования водорода (3240 мл/мин) и энергозатрат на образование водорода (324 Нл/кВт×ч) был получен для разряда в 72 % водном растворе этанола при падающей мощности 600 Вт.

7. Исследована возможность разложения CO_2 в микроволновом разряде в Нефрасе С2 80/120 с одновременным получением водорода. Установлены основные реакции, определяющие разложение углекислого газа, реакция взаимодействия метана и углекислого газа является определяющей при низких значениях падающей мощности. Максимальная скорость образования водорода (475 мл/мин) и энергозатрат на образование водорода (81 Нл/кВт×ч) получены при падающей мощности 350 Вт, расходе аргона 540 мл/мин и расходе CO_2 60 мл/мин. Установлено, что при низких значениях падающей мощности скорость образования продуктов увеличивается при увеличении концентрации CO_2 в исходной смеси, что обусловлено ростом поглощаемой мощности при постоянной падающей мощности. Наилучшее значение степени разложения CO_2 (55 %) получено при падающей мощности 200 Вт, расходе аргона 540 мл/мин и расходе CO_2 60 мл/мин. Полученное значение степени разложения CO_2 является рекордным для плазменных методов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую искреннюю благодарность моему научному руководителю доктору физико-математических наук Лебедеву Юрию Анатольевичу за руководство моей научной работой, неоценимую помощь в работе, ценные советы, конструктивные предложения и постоянное внимание.

Я искренне благодарен коллегам, всем сотрудникам лаборатории плазмохимии и физикохимии импульсных процессов ИНХС РАН, за помощь в научной работе и всестороннюю поддержку. Особую признательность я выражаю:

к.х.н. Билере И.В. за обучение основам работы с хроматографом, помощь в проведении экспериментов и обработке полученных данных;

к.ф.-м.н. Крашевской Г.В. за многочисленные полезные обсуждения, советы и предложения;

к.х.н. Смирновой К.В. за важные советы при оформлении текста диссертации.

И, конечно, я безмерно благодарен своим дорогим родителям, родственникам и друзьям за их любовь, непрерывную поддержку и веру в мои силы.

Публикации, в которых отражены основные результаты диссертации в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационных Советах МГУ:

A1. Lebedev Yu.A., Krashevskaya G.V., Batukaev T.S., Epstein I.L. Light emission from microwave discharges in liquid hydrocarbons at the initial stages of their development // *Plasma Processes and Polymers*. 2021. V. 18. № 10. С. 2100051. (JIF 2,9). DOI: 10.1002/ppap.202100051 Авт. вклад 0,5 из 0,7 п.л.

A2. Lebedev Yu.A., Krashevskaya G.V., Batukaev T.S., Mikhaylyuk, A.V. Time resolved study of ignition of microwave discharge in liquid hydrocarbons // *Plasma Processes and Polymers*. 2022. V. 19. № 5. С. 2100215. (JIF 2,9). DOI: 10.1002/ppap.202100215 Авт. вклад 0,5 из 0,7 п.л.

A3. Батукаев Т.С., Крашевская Г.В., Лебедев Ю.А., Михайлюк А.В. Разрешенная во времени оптическая диагностика СВЧ-разряда в жидких углеводородах с барботированием аргона // *Физика плазмы*. 2022. Т. 48. № 4. С. 370-374. (ИФ РИНЦ 1,4) DOI: 10.31857/S0367292122040047 Авт. Вклад 0,25 из 0,35 п.л.

Batukaev T.S., Krashevskaya G.V., Lebedev Yu.A., Mikhaylyuk, A.V. Time-Resolved Optical Diagnostics of the Microwave Discharge in Liquid Hydrocarbons with Argon Bubbling // *Plasma Physics Reports*. 2022. V. 48. № 4. Р. 391-394. (JIF 0,9). DOI: 10.1134/S1063780X22040043 Авт. вклад 0,25 из 0,35 п.л.

A4. Батукаев Т.С., Билера И.В., Крашевская Г.В., Лебедев Ю.А., Назаров Н.А. Хроматографическое исследование СВЧ-разряда в жидком нефрасе с барботированием CO₂ // *Прикладная физика*. 2022. № 3. С. 25. (ИФ РИНЦ 0,738). DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-25-29 Авт. вклад 0,2 из 0,3 п.л.

A5. Batukaev T.S., Bilera I.V., Krashevskaya G.V., Lebedev Yu.A., Nazarov N.A. CO₂ Decomposition in Microwave Discharge Created in Liquid Hydrocarbon // *Plasma*. 2023. V. 6. № 1. Р. 115-126. (JIF 1,9). DOI: 10.3390/plasma6010010 Авт. вклад 0,6 из 0,76 п.л.

A6. Batukaev T.S., Bilera I.V., Krashevskaya G.V., Lebedev Yu.A., Epstein I.L. Hydrogen production in microwave discharge in water solutions of ethanol at atmospheric pressure // *Plasma Processes and Polymers*. 2023. V. 20. № 6. e2300015. (JIF 2,9). DOI: 10.1002/ppap.202300015 Авт. вклад 0,65 из 0,81 п.л.

A7. Batukaev T.S., Bilera I.V., Krashevskaya G.V., Lebedev Yu.A. Physical and chemical phenomena during the production of hydrogen in the microwave discharge generated in liquid hydrocarbons with the barbotage of various gases // *Processes*. 2023. V. 11. № 8. 2292. (JIF 3,5). DOI: 10.3390/pr11082292 Авт. вклад 0,9 из 1,2 п.л.

A8. Батукаев Т.С., Билера И.В., Крашевская Г.В., Лебедев Ю.А. Получение ацетилен в СВЧ-разряде в жидких углеводородах с барботированием аргона // *Прикладная физика*. 2023. № 4. С. 36. (ИФ РИНЦ 0,738). DOI: 10.51368/1996-0948-2023-4-36-40 Авт. вклад 0,2 из 0,28 п.л.

A9. Batukaev T.S., Bilera I.V., Krashevskaya G.V., Epstein I.L., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Titov A.Yu. Hydrogen production in microwave discharge in water with

barbotage of methane at atmospheric pressure: experiment and modeling // Plasma Processes and Polymers. 2024. e2400139. (JIF 2,9). DOI: 10.1002/ppap.202400139 Авт. вклад 0,7 из 0,9 п.л.

A10. Lebedev Yu.A., Batukaev T.S., Bilera I.V., Tatarinov A.V., Titov A.Yu., Epstein I.L. 0D Model of Microwave Discharge in Water with Barbotage of Methane through the Discharge Zone // Plasma Physics Reports. 2024. V. 50. № 8. P. 999–1010. (JIF 0,9). DOI: 10.1134/S1063780X24601238 Авт. вклад 0,6 из 0,85 п.л.

Тезисы конференций.

A11. Лебедев Ю.А., Крашевская Г.В., Батукаев Т.С. Экспериментальное исследование начальной стадии зажигания СВЧ-разряда в жидких углеводородах // IX Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. 2021. Иваново, тезисы. С. 25. Авт вклад 0,06 из 0,09 п.л.

A12. Лебедев Ю.А., Крашевская Г.В., Батукаев Т.С., Михайлюк А.В. Начальные стадии развития СВЧ разряда в жидких углеводородах // XLIX Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу ICRAF-2022. 2022. Москва, тезисы. С. 135. Авт вклад 0,11 из 0,15 п.л.

A13. Lebedev Yu.A., Batukaev T.S., Krashevskaya G.V., Bilera I.V. Decomposition of CO₂ in a microwave discharge in liquid hydrocarbons // X International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-10). 2022. Minsk, abstracts. P. 67. Авт вклад 0,1 из 0,14 п.л.

A14. Лебедев Ю.А., Крашевская Г.В., Батукаев Т.С., Билера И.В. Физико-химические характеристики микроволнового разряда в водных растворах этанола // L международной Звенигородской конференции по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу. 2023. Звенигород, тезисы. С. 184. Авт вклад 0,14 из 0,19 п.л.

A15. Батукаев Т.С., Лебедев Ю.А., Билера И.В., Крашевская Г.В. Основные газовые продукты микроволнового разряда в растворе этанола // III Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур». 2022. Казань, тезисы. С. 488. Авт вклад 0,09 из 0,13 п.л.

A16. Батукаев Т.С., Лебедев Ю.А., Билера И.В., Крашевская Г.В. Исследование плазмы микроволнового разряда в водных растворах этанола // XIII Конференция «Современные средства диагностики плазмы и их применение». Москва, тезисы. С. 17. Авт вклад 0,09 из 0,13 п.л.

A17. Батукаев Т.С., Билера И.В., Крашевская Г.В., Лебедев Ю.А. Микроволновый разряд в жидких углеводородах с барботированием аргона и CO₂ // Конференция по Физике Низкотемпературной Плазмы – 2023. 2023. Казань, тезисы. С. 42. Авт вклад 0,07 из 0,1 п.л.

- A18. Батукаев Т.С., Билера И.В., Крашевская Г.В., Лебедев Ю.А. Влияние дополнительных газов на получение водорода в микроволновом разряде в жидком углеводороде // IV Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур». 2023. Казань, тезисы. С. 230. Авт вклад 0,1 из 0,14 п.л.
- A19. Батукаев Т.С., Билера И.В., Крашевская Г.В., Лебедев Ю.А. Влияние барботажа на физико-химические характеристики микроволнового разряда в жидком углеводороде // Международная конференция «Международная звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу». 2024. Звенигород, тезисы. С. 169. Авт вклад 0,13 из 0,18 п.л.
- A20. Батукаев Т.С., Билера И.В., Крашевская Г.В., Лебедев Ю.А. Микроволновый разряд в жидкостях: физика и некоторые аспекты применения // Научная конференция ИХХС РАН, посвященная 90-летию юбилею Института. 2024. Москва, тезисы. С. 41. Авт вклад 0,04 из 0,06 п.л.
- A21. Батукаев Т.С., Билера И.В., Крашевская Г.В., Лебедев Ю.А. СВЧ разряд в жидкостях: физика и некоторые аспекты применения // VIII международная конференция «Frontiers of nonlinear physics». 2024. Москва — Кострома — Москва, тезисы. Авт вклад 0,04 из 0,06 п.л.
- A22. Батукаев Т.С., Билера И.В., Крашевская Г.В., Лебедев Ю.А. Паровой риформинг метана в СВЧ разряде в воде // X Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. 2024. Иваново, тезисы. С. 76. Авт вклад 0,06 из 0,09 п.л.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. Электрические процессы в разрядах с твердым и жидким электродами / Свердловск: Уральский Государственный Университет, 1989.
2. Samukawa S., Bruggeman P., Kroesen G. Et al. The 2012 plasma roadmap // Journal of Physics D: Applied Physics. 2012. V. 45. №25. 253001.
3. Bruggeman P., Leys C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids // Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. V. 42. №5. 053001.
4. Yang Y., Cho Y.I., Fridman A. Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Application // Boca Raton, FL: CRC. 2012.
5. Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R. et al. Plasma–liquid interactions: a review and roadmap // Plasma sources science and technology. 2016. V. 25. №5. 053002.
6. Hattori Y., Mukasa S., Nomura S., Toyota H. Optimization and analysis of shape of coaxial electrode for microwave plasma in water // Journal of Applied Physics. 2010. V. 107. №6. 063305.
7. Wang B., Sun B. et al. Effect of reactor parameters on matching properties of microwave discharge in liquid // Journal of Physics: Conference Series. 2013. V. 418. №1. 012099.

8. Wang B., Sun B. et al. Degradation of methylene blue by microwave discharge plasma in liquid // Contributions to Plasma Physics. 2013. V. 53. № 9. P. 697-702.
9. Nomura S., Toyota H. et al. Discharge characteristics of microwave and high-frequency in-liquid plasma in water // Applied physics express. 2008. V. 1. № 4. 046002.
10. Ishijima T., Hotta H., Sugai H. Multibubble plasma production and solvent decomposition in water by slot-excited microwave discharge // Applied Physics Letters. 2007. V. 91. № 12. 121501.
11. Ishijima T., Sugiura H. et al. Efficient production of microwave bubble plasma in water for plasma processing in liquid // Plasma Sources Science and Technology. 2009. V. 19. № 1. 015010.
12. Ishijima T., Nosaka K. et al. A high-speed photoresist removal process using multibubble microwave plasma under a mixture of multiphase plasma environment // Applied Physics Letters. 2013. V. 103. № 14. 142101.
13. Hattori Y., Mukasa S. et al. Improvement in preventing metal contamination from an electrode used for generating microwave plasma in liquid // Surface and Coatings Technology. 2012. V. 206. № 8-9. P. 2140-2145.
14. Nomura S., Toyota H. Sonoplasma generated by a combination of ultrasonic waves and microwave irradiation // Applied physics letters. 2003. V. 83. № 22. P. 4503-4505.
15. Nomura S., Toyota H. et al. Fuel gas production by microwave plasma in liquid // Applied physics letters. 2006. V. 88. № 23.
16. Nomura S., Toyota H. et al. Microwave plasma in hydrocarbon liquids // Applied physics letters. 2006. V. 88. № 21. 211503.
17. Nomura S., Toyota H. et al. Production of hydrogen in a conventional microwave oven // Journal of Applied Physics. 2009. V. 106. № 7. 073306.
18. Toyota H., Nomura S. et al. Submerged synthesis of diamond in liquid alcohol plasma // Diamond and related materials. 2008. V. 17. № 11. P. 1902-1904.
19. Wang B., Sun B. et al. Hydrogen production from alcohol solution by microwave discharge in liquid // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 18. P. 7280-7291.
20. Lebedev Yu.A., Konstantinov V.S. et al. Microwave plasma in liquid n-heptane: a study of plasma-chemical reaction products // High Energy Chemistry. 2014. V. 48. P. 385-388.
21. Buravtsev N.N., Konstantinov V.S. et al. Microwave discharge in liquid n-heptane // Microwave discharges: fundamentals and applications (MD-8). 2012. P. 70.
22. Averin K.A., Lebedev Yu.A., Shakhmatov V.A. Some results of study of a microwave discharge in liquid hydrocarbons // Applied Physics. 2016. V. 2. P. 41-45.
23. Lebedev Yu.A. Microwave discharges in liquid dielectrics / Plasma Physics Reports. 2017. V. 43. P. 685-695.

24. Mukasa S., Nomura S., Toyota H. Observation of microwave in-liquid plasma using high-speed camera // Japanese Journal of Applied Physics. 2007. V. 46. № 9R. P. 6015.
25. Gidalevich E., Boxman R.L. Microwave excitation of submerged plasma bubbles // Journal of Physics D: Applied Physics. 2012. V. 45. № 24. 245204.
26. Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L., Averin K.A. The formation of gas bubbles by processing of liquid n-heptane in the microwave discharge // Plasma chemistry and plasma processing. 2016. V. 36. P. 535-552.
27. Tatarinov A.V., Lebedev Yu.A., Epstein I.L. Simulation of microwave-induced formation of gas bubbles in liquid n-heptane // High energy chemistry. 2016. V. 50. P. 144-149.
28. Levko D., Sharma A., Raja L.L. Plasmas generated in bubbles immersed in liquids: direct current streamers versus microwave plasma // Journal of Physics D: Applied Physics. 2016. V. 49. № 28. 285205.
29. Lebedev Yu.A. Microwave discharges at low pressures and peculiarities of the processes in strongly non-uniform plasma // Plasma Sources Science and Technology. 2015. V. 24. № 5. 053001.
30. Nomura S., Eka Putra A. E. Fuel Gas Production by Plasma in a Microwave Oven at Atmospheric Pressure // In ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conference. 2011. V. 38921. T20056.
31. N.N. Buravtsev, V.S. Konstantinov, Yu.A. Lebedev, T.B. Mavlyudov. Microwave discharge in liquid n-heptanes. Microwave Discharges: Fundamentals and Applications // VII International Workshop 10-14 september 2012, Zvenigorod, Russia. P. 167.
32. Lebedev Yu.A., Epstein I.L. et al. Spectroscopy of microwave discharge in liquid C7–C16 hydrocarbons // High Temperature. 2014. V. 52. P. 319-327.
33. Toyota H., Nomura S., Mukasa S. A practical electrode for microwave plasma processes // International Journal of Materials Science and Applications. 2013. V. 12. № 5. P. 83-88.
34. Evju J.K., Howell P.B. et al. Atmospheric pressure microplasmas for modifying sealed microfluidic devices // Applied physics letters. 2004. V. 84. № 10. P. 1668-1670.
35. Akishev Yu., Aponin G. et al. Self-running low-frequency pulsed regime of DC electric discharge in gas bubble immersed in a liquid // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2008. V. 10. № 8. P. 1917-1921.
36. Hattori Y., Mukasa S. et al. Synthesis of zinc and zinc oxide nanoparticles from zinc electrode using plasma in liquid // Materials Letters. 2011. V. 65. № 2. P. 188-190.
37. Levko D., Sharma A. et al. Microwave plasmas generated in bubbles immersed in liquids for hydrocarbons reforming // Journal of Physics D: Applied Physics. 2016. V. 49. № 22. 22LT01.

38. Sun B., Zhao X. et al. Large capacity hydrogen production by microwave discharge plasma in liquid fuels ethanol // International journal of hydrogen energy. 2017. V. 42. № 38. P. 24047-24054.
39. Bardos L., Baránková H., Bardos A. Production of hydrogen-rich synthesis gas by pulsed atmospheric plasma submerged in mixture of water with ethanol // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2017. V. 37. P. 115-123.
40. Barkhudarov E.M., Kozlov Y.N. et al. Electrodeless microwave source of UV radiation // Technical Physics. 2012. V. 57. P. 885-887.
41. Rahim I., Nomura S., Mukasa S., Toyota H. Decomposition of methane hydrate for hydrogen production using microwave and radio frequency in-liquid plasma methods // Applied Thermal Engineering. 2015. V. 90. P. 120-126.
42. Nomura S., Yamashita H., Toyota H., Mukasa S., Okamura Y. Simultaneous production of hydrogen and carbon nanotubes in a conventional microwave oven // In Proceedings of International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC19). 2009. V. 65.
43. Bachmann P.K., Leers D., Lydtin H. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition // Diamond and related materials. 1991. V. 1. № 1. P. 1-12.
44. Takahashi Y., Toyota H. et al. Synthesis of diamond using in-liquid plasma chemical vapor deposition // Japanese journal of applied physics. 2009. V. 48. № 3R. 031601.
45. Takahashi Y. A., Toyota H. et al. comparison of diamond growth rate using in-liquid and conventional plasma chemical vapor deposition methods // Journal of Applied Physics. 2009. V. 105. № 11.
46. Toyota H., Nomura S. A consideration of ternary C–H–O diagram for diamond deposition using microwave in-liquid and gas phase plasma // Diamond and related materials. 2011. V. 20. № 8. P. 1255-1258.
47. Gautama P., Toyota H. et al. Synthesizing diamond film on Cu, Fe and Si substrate by in-liquid microwave plasma CVD // Precision Engineering. 2017. V. 49. P. 412-420.
48. Averin K.A., Lebedev Yu.A. et al. Nanosize carbon products formed in microwave discharge in liquid alkanes // Plasma Processes and Polymers. 2017. V. 14. № 9. 1600227.
49. Lebedev Yu.A., Averin K.A. et al. Microwave discharge in liquid hydrocarbons // In EPJ Web of Conferences. 2017. V. 149. 02002.
50. Hattori Y., Mukasa S. et al. Continuous synthesis of magnesium-hydroxide, zinc-oxide, and silver nanoparticles by microwave plasma in water // Materials Chemistry and Physics. 2011. V. 131. № 1-2. P. 425-430.
51. Hattori Y., Nomura S. et al. Synthesis of tungsten trioxide nanoparticles by microwave plasma in liquid and analysis of physical properties // Journal of alloys and compounds. 2013. V. 560. P. 105-110.

52. Sato S., Mori K. et al. Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid // *Surface and Coatings Technology*. 2011. V. 206. № 5. P. 955-958.
53. Averin K.A., Lebedev Yu.A. Redistribution of Metal Concentrations in the Products of Microwave Discharge in Liquid Residues of Heavy Petroleum Feedstock // *High Energy Chemistry*. 2018. V. 52. P. 263–265.
54. Аверин К.А., Лебедев Ю.А. Некоторые результаты исследования СВЧ разряда в жидких C₇-C₁₆ углеводородах // XLIV Международная звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу 13-17 февраля 2017 г., Звенигород, Россия. С.195.
55. Skorobogatov G.A., Krylov A.A. et al. Chemical transformations of liquid chloroform, hexane, and heptane in microwave plasmoid field // *High Energy Chemistry*. 2016. V. 50. P. 406-410.
56. Ishijima T., Saito R., Sugihara H., Toyoda H. Refractory organic solute decomposition in water using microwave plasma // *Transactions of the Materials Research Society of Japan*. 2011. V. 36. № 3. P. 475-478.
57. Averin K.A., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V. Main gaseous products of microwave discharge in various liquid hydrocarbons // *High Energy Chemistry*. 2019. V. 53. P. 331-335.
58. Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L. On the role of electron impact in an atmospheric-pressure microwave discharge in liquid n-heptane // *Plasma Physics Reports*. 2017. V. 43. P. 510-513.
59. Lebedev Yu.A., Shakhatov V.A. Gas temperature in the microwave discharge in liquid n-heptane with argon bubbling // *The European Physical Journal D*. 2019. V. 73. P.1-6.
60. Y.B. Zel'Dovich, Y.P. Raizer. Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena // Courier Corporation. 2002.
61. W. Lauterborn, A. Vogel. Shock wave emission by laser generated bubbles // In *Bubble dynamics and shock waves*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2013.
62. Ohl S.W., Klaseboer E., Khoo B.C. Bubbles with shock waves and ultrasound: a review // *Interface focus*. 2015. V. 5. № 5. 20150019.
63. Yamada H., Sakamoto S., Nakao Y. Studies of the breakdown process in dielectric liquids using high speed photography // *Journal of Electrostatics*. 1979. V. 7. P. 155-168.
64. Vogel A., Busch S., Parlitz U. Shock wave emission and cavitation bubble generation by picosecond and nanosecond optical breakdown in water // *The Journal of the Acoustical Society of America*. 1996. V. 100. № 1. P. 148-165.
65. Li G., Hu R. et al. Plasma-induced unconventional shock waves on oil surfaces // *Scientific Reports*. 2018. V. 8. № 1. 17813.

66. Požar T., Agrež V. Laser-induced cavitation bubbles and shock waves in water near a concave surface // *Ultrasonics sonochemistry*. 2021. V. 73. 105456.
67. Higa O., Matsubara R. et al. Mechanism of the shock wave generation and energy efficiency by underwater discharge // *The International Journal of Multiphysics*. 2012. V. 6. № 2. P. 89-98.
68. Lebedev Yu.A., Shakhatov V.A. Optical emission spectra of microwave discharge in different liquid hydrocarbons // *Plasma Processes and Polymers*. 2020. V. 17. № 8. 2000003.
69. Averin K.A., Bilera I.V. et al. Microwave discharge in liquid n-heptane with and without bubble flow of argon // *Plasma Processes and Polymers*. 2019. V. 16. № 3. 1800198.
70. Lebedev Yu.A. Microwave discharges in liquid hydrocarbons: physical and chemical characterization // *Polymers*. 2021. V. 13. № 11. 1678.
71. Lebedev Yu.A. Some properties of the tunable cavity microwave plasma source // *Plasma Sources Science and Technology*. 1995. V. 4. № 3. P. 474.
72. M.J. Peterson, H.W. Jaffe. Visual-arc spectroscopic analysis // Bureau of Mines, College Park, MD (USA). 1953.
73. Gaft M., Raichlin Y. et al. Imaging rare-earth elements in minerals by laser-induced plasma spectroscopy: Molecular emission and plasma-induced luminescence // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2019. V. 151. P. 12-19.
74. Gaft M., Nagli L. et al. Rare-earth elements detection using diatomic molecular laser-induced plasma spectroscopy // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2022. V. 192. 106426.
75. Pearse R.W.B., Gaydon A.G., Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. London: Chapman and Hall. 1976.
76. Zhang Y.P., Li Y. et al. Plasma methane conversion in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharges // *Fuel Processing Technology*. 2003. V. 83. № 1-3. P. 101-109.
77. Wang Q., Yan B.H., Jin Y., Cheng Y. Investigation of dry reforming of methane in a dielectric barrier discharge reactor // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2009. V. 29. P. 217-228.
78. Aerts R., Snoeckx R., Bogaerts A. In-Situ Chemical Trapping of Oxygen in the Splitting of Carbon Dioxide by Plasma // *Plasma Processes and Polymers*. 2014. V. 11. № 10. P. 985-992.
79. Indarto A., Choi J.W., Lee H., Song H.K. Effect of additive gases on methane conversion using gliding arc discharge // *Energy*. 2006. V. 31. № 14. P. 2986-2995.
80. Kim S.C., Lim M.S., Chun Y.N. Reduction characteristics of carbon dioxide using a plasmatron // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2014. V. 34. P. 125-143.

81. Kim S.C., Chun Y.N. Development of a gliding arc plasma reactor for CO₂ destruction // *Environmental technology*. 2014. V. 35. № 23. P. 2940-2946.
82. Tu X., Whitehead J.C. Plasma dry reforming of methane in an atmospheric pressure AC gliding arc discharge: Co-generation of syngas and carbon nanomaterials // *International journal of hydrogen energy*. 2014. V. 39. № 18. P. 9658-9669.
83. Liu J.L., Park H.W., Chung W.J., Park D.W. High-efficient conversion of CO₂ in AC-pulsed tornado gliding arc plasma // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2016. V. 36. P. 437-449.
84. Cleiren E., Heijckers S., Ramakers M., Bogaerts A. Dry reforming of methane in a gliding arc plasmatron: towards a better understanding of the plasma chemistry // *ChemSusChem*. 2017. V. 10. № 20. P. 4025-4036.
85. Shapoval V., Marotta E. Investigation on plasma-driven methane dry reforming in a self-triggered spark reactor // *Plasma Processes and Polymers*. 2015. V. 12. № 8. P. 808-816.
86. Li D., Li X., Bai M. et al. CO₂ reforming of CH₄ by atmospheric pressure glow discharge plasma: a high conversion ability // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. № 1. P. 308-313.
87. Dinh D.K., Choi S., Lee D.H. et al. Energy efficient dry reforming process using low temperature arcs // *Plasma Processes and Polymers*. 2018. V. 15. № 5. 1700203.
88. Nakagawa Y., Nishitani A.K. Deoxidization of carbon dioxide by pulse power discharge // *Japanese journal of applied physics*. 1993. V. 32. № 10B. L1568.
89. Nunnally T., Gutsol K., Rabinovich A., Fridman A. Dissociation of CO₂ in a low current gliding arc plasmatron // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011. V. 44. № 27. 274009.
90. Liu C., Xu G., Wang T. Non-thermal plasma approaches in CO₂ utilization // *Fuel Processing Technology*. 1999. V. 58. № 2-3. P. 119-134.
91. Rostrup-Nielsen J.R. Aspects of CO₂-reforming of methane // *Studies in surface science and catalysis*. 1994. V. 81. P. 25-41.
92. Lebedev Yu.A., Shakhatov V.A. Decomposition of Carbon Dioxide in Microwave Discharges (an Analytical Review) // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2022. V. 95. № 1. P. 1-20.
93. Taghvaei H., Jahanmiri A., Rahimpour M.R. et al. Hydrogen production through plasma cracking of hydrocarbons: Effect of carrier gas and hydrocarbon type // *Chemical engineering journal*. 2013. V. 226. P. 384-392.
94. Burlica R., Shih K.Y., Hnatiuc B. et al. Hydrogen generation by pulsed gliding arc discharge plasma with sprays of alcohol solutions // *Industrial & engineering chemistry research*. 2011. V. 50. № 15. P. 9466-9470.

95. Nedybaliuk O.A., Chernyak V.Y., Fedirchuk I.I. et al. Plasma-catalytic reforming of ethanol: Influence of air activation rate and reforming temperature // *Questions Atomic Science Technology*. 2016. V. 6. P. 276.
96. Lian H.Y., Liu J.L., Li X.S. et al. Plasma chain catalytic reforming of methanol for on-board hydrogen production // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 369. P. 245-252.
97. Wang B., Lü Y., Zhang X., Hu S. Hydrogen generation from steam reforming of ethanol in dielectric barrier discharge // *Journal of natural gas chemistry*. 2011. V. 20. № 2. P. 151-154.
98. Henriques J., Bundaleska N., Tatarova E. et al. Microwave plasma torches driven by surface wave applied for hydrogen production // *International journal of hydrogen energy*. 2011. V. 36. № 1. P. 345-354.
99. Tatarova E., Bundaleska N., Dias F.M. et al. Hydrogen production from alcohol reforming in a microwave ‘tornado’-type plasma // *Plasma Sources Science and Technology*. 2013. V. 22. № 6. 065001.
100. Wang Y.F., You Y.S., Tsai C.H., Wang L.C. Production of hydrogen by plasma-reforming of methanol // *International journal of hydrogen energy*. 2010. V. 35. № 18. P. 9637-9640.
101. Hrycak B., Czyrkowski D., Miotk R. et al. Hydrogen production from ethanol in nitrogen microwave plasma at atmospheric pressure // *Open Chemistry*. 2015. V. 13. № 1. 000010151520150039.
102. Miotk R., Hrycak B., Czyrkowski D. et al. Liquid fuel reforming using microwave plasma at atmospheric pressure // *Plasma Sources Science and Technology*. 2016. V. 25. № 3. 035022.
103. J. Yan, C. Du. *Hydrogen Generation from Ethanol Using Plasma Reforming Technology* // Singapore: Springer. 2017.
104. Bundaleska N., Tsyganov D., Tatarova E. et al. Steam reforming of ethanol into hydrogen-rich gas using microwave Ar/water “tornado”-Type plasma // *International journal of hydrogen energy*. 2014. V. 39. № 11. P. 5663-5670.
105. Levko D.S., Tsymbalyuk A.N., Shchedrin A.I. Plasma kinetics of ethanol conversion in a glow discharge // *Plasma physics reports*. 2012. V. 38. P. 913-921.
106. Shchedrin A.I., Levko D.S., Chernyak V.Y. et al. Effect of air on the concentration of molecular hydrogen in the conversion of ethanol by a nonequilibrium gas-discharge plasma // *JETP letters*. 2008. V. 88. P. 99-102.
107. Wang W., Zhu C., Cao Y. DFT study on pathways of steam reforming of ethanol under cold plasma conditions for hydrogen generation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. № 5. P. 1951-1956.

108. Liu J.L., Zhu T.H., Sun B. Understanding the chemical kinetics for plasma in liquid: Reaction mechanism of ethanol reforming in microwave discharge // International Journal of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 26. P. 12841-12854.
109. Abbas H.F., Daud W.W. Hydrogen production by methane decomposition: A review // International journal of hydrogen energy. 2010. V. 35. № 3. P. 1160-1190.
110. Dincer I., Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability // International journal of hydrogen energy. 2015. V. 40. № 34. P. 11094-11111.
111. Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes // Renewable and sustainable energy reviews. 2017. V. 67. P. 597-611.
112. Wang Q., Wang J., Zhu T. et al. Characteristics of methane wet reforming driven by microwave plasma in liquid phase for hydrogen production // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 69. P. 34105-34115.
113. Wang Q., Wang Y., Sun J. et al. Hydrogen production from simulated seawater by microwave liquid discharge: A new way of green production // Chemical Engineering Journal. 2023. V. 465. 142872.
114. Wang Q., Sun S., Yang Y. et al. Efficient conversion of methane in aqueous solution assisted by microwave plasma technology with a novel electrode // Energy. 2024. V. 289. 130023.