

## РАЗРЕШЕННАЯ ВО ВРЕМЕНИ ОПТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА СВЧ-РАЗРЯДА В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ С БАРБОТИРОВАНИЕМ АРГОНА

© 2022 г. Т. С. Батукаев<sup>а</sup>, Г. В. Крашевская<sup>а, б</sup>, Ю. А. Лебедев<sup>а, \*</sup>, А. В. Михайлюк<sup>б</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>б</sup> Национальный ядерный исследовательский университет (МИФИ), Москва, Россия

\*e-mail: lebedev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 09.12.2021 г.

После доработки 25.12.2021 г.

Принята к публикации 25.12.2021 г.

Методами эмиссионной спектроскопии, теневой фотографии и интегрального излучения разряда с разрешением во времени исследованы начальные стадии развития СВЧ-разряда в жидких углеводородах при подаче аргона в область разряда. В качестве представителя широкого круга углеводородов использовался нефтяной растворитель Нефрас С2 80/120. С помощью теневых фотографий исследовано изменение структуры разряда во времени и определены размеры и скорости роста газового пузыря с плазмой. Спектры излучения разряда, полученные при времени экспозиции 1 мс, показали, что кроме обычных полос Свана и СН, в спектре присутствуют атомарные линии излучения  $H_{\alpha}$  и иона углерода. Присутствие этих линий связывается с большой ролью электронного удара в кинетике процессов в плазме на малых временах.

*Ключевые слова:* микроволновый разряд, разряд в жидких углеводородах, оптическая диагностика плазмы, теневые фотографии, эмиссионная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0367292122040047

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время исследованию разрядов в жидкостях и в контакте с ними уделяется большое внимание. Это обусловлено широкими возможностями применения таких систем для решения экологических задач, получения новых материалов, водорода и др. Опубликовано большое количество обзоров, включающих рассмотрение применения различных типов разряда в плазменно-растворных системах [1–10] однако в них практически не описано применение микроволнового разряда. Он остается наименее изученным, обзор исследований этого типа разряда приведен в [11–14].

Микроволновая плазма в жидкостях представляет собой чрезвычайно интересный объект для исследования, поскольку часто бывает неравновесной, неоднородной, с большими пространственными градиентами параметров. Плазма, как правило, нестационарна и существует в условиях постоянного обмена энергией и частицами с окружающей жидкой средой.

Хотя говорят о микроволновых разрядах в жидкости, на самом деле эти разряды генерируются в газовом пузыре (несколько миллиметров в

диаметре) внутри жидкости. Пузырьки могут быть созданы разными способами: а) испарением жидкости в окрестности наконечника антенны, нагретого микроволновым полем; б) созданием искусственного барботажа путем введения дополнительных газов (чаще всего используется аргон); в) действием ультразвуковых волн. Поверхность пузырьков расположена вблизи зоны высокотемпературной плазмы, что обеспечивает высокую скорость поступления в пузырь испарившихся молекул жидкости. Этот пузырь можно рассматривать как мини-плазмохимический реактор. Из-за интенсивного потока молекул в пузырьке в плазме создаются высокие концентрации активных частиц (атомов, радикалов, заряженных частиц), и эффективность физико-химических процессов в этом реакторе высока. Соответственно, скорость образования продуктов также высока. Кроме того, малый размер плазменной области обеспечивает высокие градиенты параметров и высокую скорость стабилизации продуктов. Эти особенности являются основными отличиями от процессов в обычной газофазной микроволновой плазме.

Большой интерес представляет исследование микроволновых разрядов в жидких углеводоро-

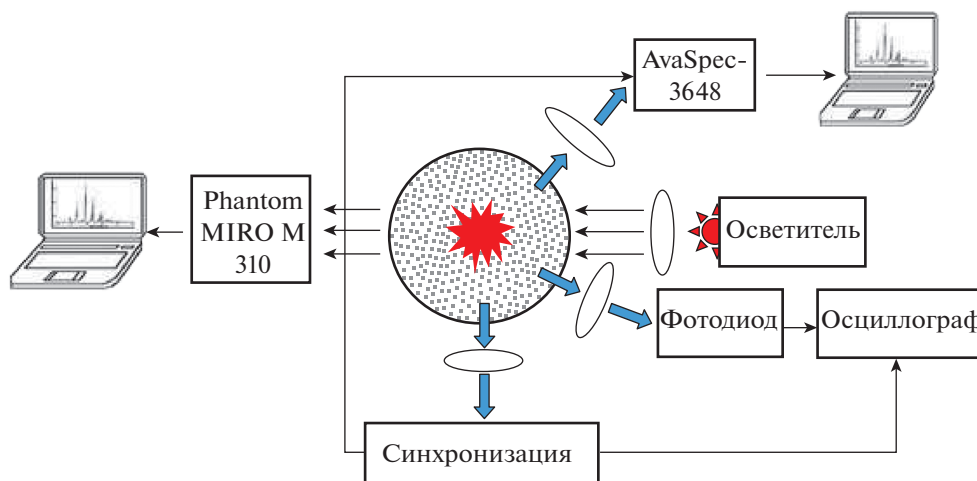


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

дах, которые могут использоваться для получения водорода и углеродсодержащих твердых продуктов. Сейчас уже накоплена достаточно большая информация о процессах в таких разрядах [14], но практически неисследованными остаются начальные стадии возникновения разряда, которые во многом определяют физику процессов в нем.

Настоящая работа является продолжением работ по изучению начальных стадий СВЧ-разряда в жидких углеводородах. Результаты первого этапа исследований опубликованы в [15]. Было показано, что СВЧ-разряд в жидких углеводородах без барботирования дополнительных газов в зону разряда нестационарен и представляет собой набор последовательных импульсных разрядов, распределенных случайным образом во времени. Форма и длительность импульсов различаются для разных микроразрядов. Длительность импульса уменьшается с увеличением падающей СВЧ-мощности и в условиях эксперимента составляла от 0.5 до 1.0 мс.

В настоящей работе приведены первые результаты исследования оптических характеристик на начальных стадиях СВЧ-разряда при подаче аргона в область разряда в жидком углеводороде.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Экспериментальная установка (рис. 1), используемая для генерации и диагностики СВЧ-разряда (2.45 ГГц, 50–2500 Вт) в жидких углеводородах, подробно описана в [15, 16]. Разрядная секция представляет собой переход от прямоугольного волновода к коаксиальному кабелю, центральный проводник которого служит антенной для ввода микроволновой энергии в реактор. Разряд создавался в жидкости у торца антенны в кварце-

вом реакторе (диаметр 55 мм), помещенном в защитный медный экран (период решетки 0.5 мм, толщина проволоки 0.13 мм). Выходящая в реактор антенная часть выполнена из трубки диаметром 2.0 мм с коническим окончанием, через которую подавался аргон. Давление над поверхностью жидкости равнялось атмосферному давлению.

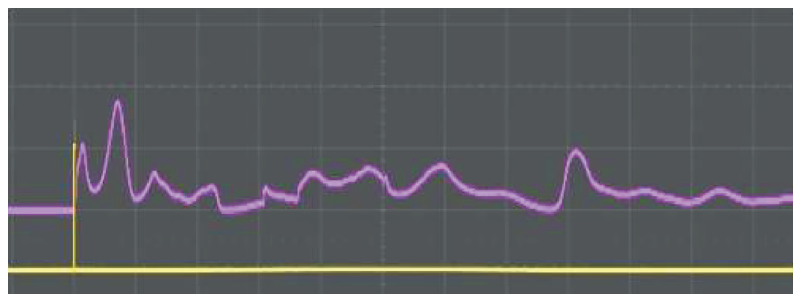
Интегральное по спектру и объему изменение интенсивности излучения разряда во времени исследовалось с помощью фотодиода для видимого света BS520 подключенного к 4-канальному осциллографу АКПП-4126 /3А-Х.

Визуализация разряда осуществлялась высокоскоростной видеокамерой Phantom MIRO M 310 (максимальная частота кадров при максимальном разрешении 3200 кадров в секунду, максимальная частота кадров при пониженном разрешении  $1.2 \times 10^5$  кадров в секунду, минимальное время экспозиции 1 мкс).

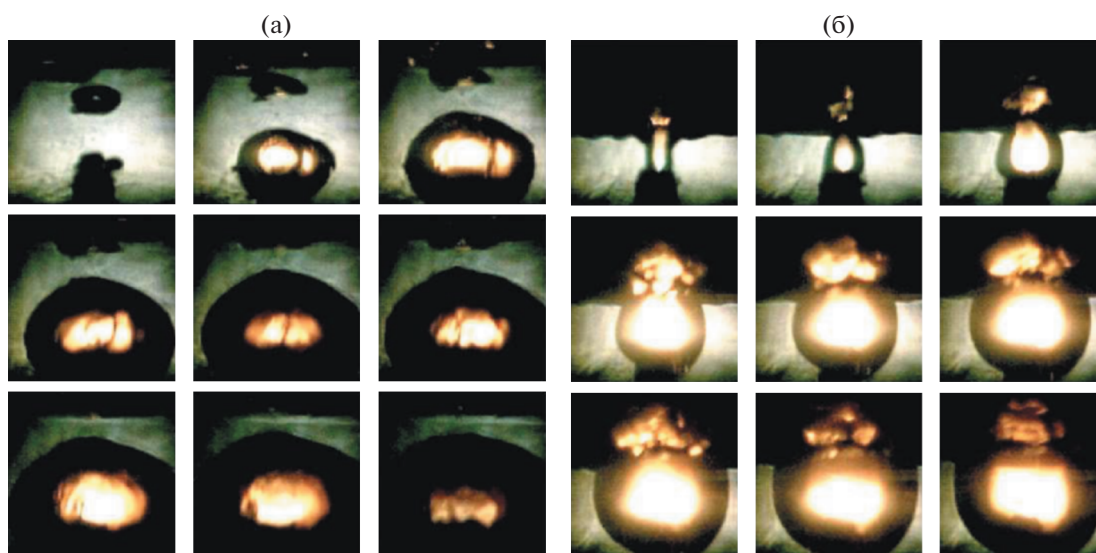
Спектр излучения разряда с временным разрешением в диапазоне длин волн 200–700 нм исследовали с помощью стробируемого спектрографа AvaSpec-3628 с разрешением 1 нм. Разряд через оптику фокусировался на входной апертуре оптического волокна, которое направляет излучение на входную щель спектрометра. Относительная калибровка спектрографа проводилась с помощью ленточной вольфрамовой лампы СИ-8-200. Спектр регистрировался с выдержкой 1 мс.

При получении теневых фотографий разряда в качестве источника подсветки использовался белый светодиод (LED), изображения регистрировались видеокамерой Phantom MIRO M 310.

Все устройства были синхронизированы с моментом зажигания разряда с помощью оптического датчика синхронизации (при возникновении разряда датчик выдает прямоугольный импульс длительностью 5 мкс и нарастающим



**Рис. 2.** Развертка во времени сигнала с фотодиода (верхняя кривая) и сигнал синхронизации (нижняя кривая), развертка 1 мс/дел.



**Рис. 3.** Теневые фотографии разряда (время экспозиции 0.9 мкс, время между кадрами 1 мс): развитие разряда при первом зажигании разряда (а), развитие повторного разряда через 50 мс после первого зажигания (б). Падающая мощность 250 Вт, расход аргона  $0.1 \text{ см}^3/\text{с}$ .

фронтом 40 нс). Все устройства были запущены нарастающим фронтом синхроимпульса.

Измерения проводились с использованием нефтяного растворителя Нефрас С2 80/120 в качестве жидкой среды. Нефтяной растворитель Нефрас С2 80/120 представляет собой смесь легких углеводородов с температурой кипения от 33 до  $205^\circ\text{C}$ . Этот растворитель можно рассматривать как представитель неполярных жидких алканов ( $\text{C}_n\text{H}_{2(n+2)}$ ). Наше предыдущее исследование показало, что спектры излучения и состав основных газовых продуктов в Нефрасе такие же, как и для других неполярных углеводородов [14, 17, 18]. Отметим, что неполярные углеводороды прозрачны в видимом диапазоне длин волн, что важно для проведения оптических измерений, которые являются практически единственным методом диагностики таких разрядов. В процессе горения разряда в углеводородах в жидкости по-

являются твердые частицы, что снижает ее прозрачность.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Начальные стадии и развитие микроволнового разряда во времени иллюстрируют рис. 2 и 3.

Рисунок 2 показывает изменение во времени интегральной по объему и спектру интенсивности излучения разряда. Он показывает, что разряд нестационарен и представляет собой последовательность микроударов.

Рисунок 3 показывает поведение во времени разряда в два момента его развития. Рис. 3а иллюстрирует начальную стадию зажигания первого разряда, который горит непрерывно на протяжении 50 мс, плавно меняя форму разрядной области на цилиндрическую. Рисунок 3б иллюстрирует повторный разряд, появившийся через 50 мс с

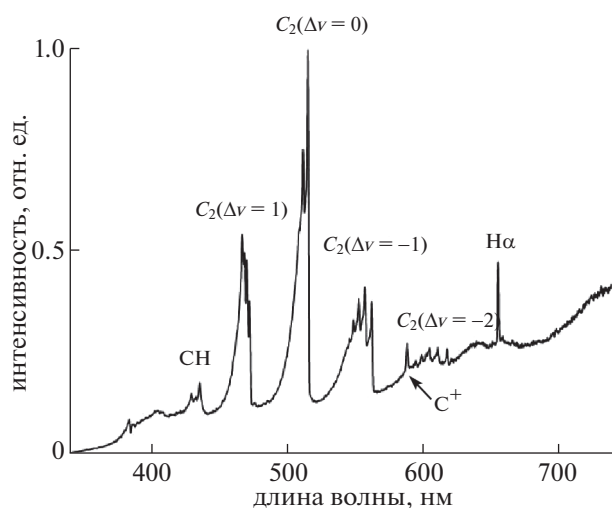


Рис. 4. Эмиссионный спектр разряда в нефрасе в барботированием аргона.

момента появления первого разряда. 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 зажигания разряда. Полученные скорости роста радиуса пузырька на порядок ниже скоростей роста пузырька газа в аналогичных разрядах без барботажа. Последнее может объясняться тем, что пары углеводорода разбавлены аргоном и, соответственно, рост числа частиц в пузыре из-за разложения меньше, чем в чистом углеводороде.

Совершенно иную картину развития разряда показывают фотографии на рис. 3б. Это связано с тем, что среда, в которой зажигается разряд, изменилась из-за появления в ней углеродсодержащих частиц. Кроме того, разряд зажигается 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 [19]. Это видно на первом кадре рис. 3б. В верхней части фотографий видны светящиеся области, которые являются отражением разряда от поверхности жидкости.

На рис. 4 приведен спектр излучения разряда, полученный с выдержкой 1 мс. Отличием от спектров, полученных с большой выдержкой [18], является то, что в спектре, кроме обычных полос Свана и СН, присутствуют линии  $H_{\alpha}$  и иона угле-

рода. Возможность присутствия атомарных линий излучения в СВЧ-разряде на малых временах отмечалась в [19], что связывалось с большой ролью электронного удара в процессах в разряде на малых временах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены первые результаты исследования начальных стадий развития СВЧ-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  $H_{\alpha}$  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.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruggeman P.J., Leys C. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 053001.
2. Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G., Whitehead J.C., Murphy A.B., Gutsol A.F., Starikovskaia S., Kortshagen U., Boeuf J.-P., Sommerer T.J., Kushner M.J., Czarnetzki U., Mason N. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2012. V. 45. P. 253001.
3. Bruggeman P.J., Kushner M.J., Locke B.R., Gardeniers J.G.E., Graham W.G., Graves D.B., Hofman-Carris R.C.H.M., Maric D., Reid J.P., Ceriani E., Fernandez Rivas D., Foster J.E., Garrick S.C., Gorbanev Y., Hamaguchi S., Iza F., Jablonowski H., Klimova E., Kolb, J. Krma F., Lukes P., Machala Z., Marinov I., Mariotti D., Thagard S.M., Minakata D., Neyts E.C., Pawlat J., Petrovic Z.L., Pflieger R., Reuter S., Schram D.C., Schröter S., Shiraiwa M., Tarabová B., Tsai P.A., Verlet J.R.R., Woedtke T., Wilson K.R., Yasui K., Zvereva G. // Plasma Sources Sci. Technol. 2016. V. 25. P. 053002.
4. Adamovich I., Baalrud S.D., Bogaerts A., Bruggeman P.J., Cappelli M., Colombo V., Czarnetzki U., Ebert U., Eden J.G., Favia P., Graves D.B., Hamaguchi S., Hieftje G., Hori M., Kaganovich I.D., Kortshagen U., Kushner M.J., Mason N.J., Mazouffre S., Mededovic Thagard S., Metelmann H.-R., Mizuno A., Moreau E., Murphy A.B., Niemira B.A., Oehrlein G.S., Petrovic Z.L., Pitchford L.C., Pu Y.-K., Rauf S., Sakai O., Samukawa S., Starikovskaia S., Tennyson J., Terashima K., Turner M. M., Sanden M.C.M., Vardelle A. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 323001.

5. *Malik M.A., Ghaffar A., Malik S.A.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2001. V. 10. P. 82.
6. *Foster J.* // Phys. Plasmas. 2017. V. 24. P. 055501.
7. *Rezaei F., Vanraes P., Nikiforov A., Morent R., Geyter N.* // Materials. 2019. V. 12. P. 2751.
8. *Locke B.R.* // Int. J. Plasma Environmental Sci. Technol. 2012. V. 6. P. 194.
9. *Rybkin V.V., Shutov D.A.* // Plasma Phys. Reports. 2017. V. 43. P. 1089.
10. *Vanraes P., Bogaerts A.* // Appl. Phys. Rev. 2018. V. 5. P. 031103.
11. *Lebedev Yu.A.* // Plasma Phys. Rep. 2017. V. 43. P. 676.
12. *Horikoshi S., Serpone N.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 47196.
13. *Lebedev Yu.A.* // High Temp. 2018. V. 56. P. 811.
14. *Lebedev Yu.A.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 1678.
15. *Lebedev Yu.A., Krashevskaya G.V., Batukaev T.S., Epstein I.L.* // Plasma Processes Polymers. 2021. V. 18. P. e2100051.
16. *Averin K.A., Bilera I.V., Lebedev Yu.A., Shakhmatov V.A., Epstein I.L.* // Plasma Processes Polymers. 2019. V. 16. P. 1800198.
17. *Lebedev Yu.A., Averin K.A., Tatarinov A.V.* // High Energy Chemistry. 2019. V. 54. P. 331.
18. *Lebedev Yu.A., Shakhmatov V.A.* // Plasma Processes Polymers. 2020. V. 17. P. 2000003.
19. *Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Epstein I.L., Averin K.A.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2016. V. 36. P. 535.