

# КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В ОБЪЕМНОМ БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ НА СУХОМ (ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ВЛАЖНОСТЬ $RH \approx 20\%$ ) И ВЛАЖНОМ ( $RH \approx 80\%$ ) ВОЗДУХЕ

*И.А. Солошенко, В.В. Циолко, С.С. Погуляй, В.Ю. Баженов, А.И. Щедрин, А.В. Рябцев*  
*Институт физики Национальной Академии Наук Украины*  
*пр. Науки 46, Киев, 03028, Украина*  
*E-mail: pogulya@iop.kiev.ua*

Представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований компонентного состава химически активных нейтральных частиц объемного барьерного разряда на сухом (относительная влажность  $\approx 20\%$ ) и влажном ( $\approx 80\%$ ) воздухе. Для вычисления состава нейтральной компоненты плазмы разряда предложен подход, основанный на усреднении вкладываемой мощности по всему объему разрядного промежутка. Преимуществом такого подхода является отсутствие подгоночных параметров, таких как размеры микроразрядов, их поверхностная плотность и частота пробоев. Экспериментально измерены концентрации  $O_3$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_2$  и  $NO_3$  при изменениях времени горения разряда от 0 до 40 мин, времени пребывания частиц в разрядном промежутке от 0.3 до 2.4 с и удельной мощности  $1.5 \text{ Вт/см}^3$ . Установлено, что наилучшее согласие расчета с экспериментом наблюдается при расчетной температуре газовой среды около  $400 \dots 430 \text{ К}$ , которая близка к измеренной экспериментально вращательной температуре молекул азота. Показано, что для сухого воздуха согласие расчета с экспериментом лучше, чем для влажного.

PACS: 51.50.+v

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие барьерный разряд при атмосферном давлении получает все более широкое применение в технологии. Было показано, что этот тип разряда может быть использован для модификации поверхности материалов, создания плоских плазменных панелей, стерилизации медицинских инструментов и изделий, очистки промышленных и выхлопных газов [1,2] и т.д. Для эффективного использования барьерного разряда в каждом конкретном случае необходимо знать компонентный состав частиц, которые рождаются в плазме. Наиболее широко используемая в настоящее время методика определения компонентного состава основывается на расчете кинетики плазмы в отдельном микроразряде и последующем усреднении полученных концентраций частиц по всему разрядному объему. При таком подходе точность расчета зависит от ряда параметров, которые плохо известны и существенно зависят от конструкции разрядного промежутка и типа газа, например, размеров микроразрядов, их плотности на единицу площади разрядных электродов и частоты возникновения токовых каналов. Приведенный в настоящей работе расчет основан на другом подходе, при котором мощность, вкладываемая в разряд, сразу усредняется по объему разряда. Преимуществом такого подхода является отсутствие подгоночных параметров.

Целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное исследование компонентного состава и концентраций активных частиц, которые генерируются в плазме барьерного разряда на сухом (относительная влажность  $\approx 20\%$ ) и влажном ( $\approx 80\%$ ) воздухе. Теоретически и экспериментально определены зависимости концентрации частиц  $O_3$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_2$  и  $NO_3$  от времени горения разряда, времени нахождения газовой смеси в разрядном промежутке и удельной мощности, вкладываемой в разряд. Установлено, что в большинстве случаев теоре-

тически полученные концентрации этих частиц находятся в хорошем согласии с величинами, измеренными экспериментально.

## 2. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЙ

Экспериментальные исследования компонентного состава активных частиц в объеме барьерного разряда проводились на устройстве, схема которого представлена на Рис. 1. В качестве диэлектрического барьера использовалась кварцевая трубка длиной 368 мм, внешним диаметром 26.5 мм и толщиной стенки 1.5 мм. Внутри трубки располагался профилированный металлический высоковольтный электрод внешним диаметром 21 мм в области четырех разрядных промежутков.

Длина разрядных промежутков шириной 1.25 мм составляла 50 мм. В качестве заземленных электродов служила металлическая фольга, навитая на кварцевую трубку в областях разрядных промежутков.

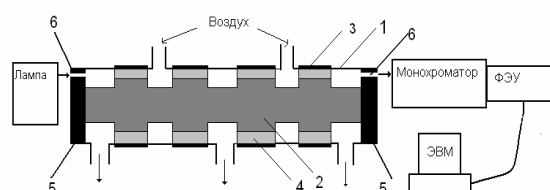


Рис. 1. Схема экспериментального устройства. 1 – кварцевая трубка; 2 – высоковольтный электрод; 3 – разрядный промежуток; 4 – заземленный электрод; 5 – тефлоновая крышка; 6 – окна из кварца КУ-1 для оптической диагностики

Для оптической диагностики торцы кварцевой трубки были герметично закрыты тефлоновыми крышками с окошками из кварцевого стекла КУ-1 диаметром 3 мм и толщиной 2 мм. Система осушки/увлажнения обеспечивала подачу в разрядные промежутки окружающего воздуха с относительной влажностью  $20 \dots 90\%$  и температурой  $20 \dots 22^\circ\text{C}$ . Объемная

скорость прокачки  $v$  через каждый их разрядных промежутком изменялась в пределах от 1 до 8 см<sup>3</sup>/с, что соответствовало средним временам пребывания частиц в разрядном промежутке  $\tau = 2.4 \dots 0.3$  с. (Среднее время пребывания частиц в разряде  $\tau = V/2v$ , где  $V$  – объем разрядного промежутка). Для питания разряда использовался источник переменного напряжения 400 Гц, 15 кВ. Удельная мощность  $W_d$ , вводимая в разряд, изменялась в пределах 0.75... 2.5 Вт/см<sup>3</sup>.

Для изучения компонентного состава газовой смеси внутри разрядного промежутка использовался программно-аппаратный комплекс на основе монохроматора МДР-23. Дейтериевая лампа ДДС-30 и лампа накаливания ОР-33-03 использовались в качестве источников излучения непрерывного спектра в диапазонах длин волн 200...400 и 400...1200 нм соответственно. В качестве детекторов излучения использовались фотумножители ФЭУ-100 и ФЭУ-39А.

Концентрации частиц внутри разрядного промежутка вычислялись исходя из закона Ламберта-Бугера.

Плотность NO<sub>3</sub> вычислялась исходя из поглощения излучения лампы на длинах волн  $\lambda = 662$  и 623 нм. Плотности O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> вычислялись исходя из кривой суммарного поглощения этими частицами в диапазоне длин волн 200...300 нм. При вычислении концентраций частиц использовались сечения поглощения из [3].

### 3. МОДЕЛЬ РАЗРЯДА

Как известно, барьерный разряд представляет собой совокупность филаментарных микроударов (с длительностью  $\approx 10 \dots 100$  нс и диаметром  $\approx 0.1$  мм) стохастически распределенных во времени и объеме разрядного промежутка. Как правило [4], при определении концентраций частиц в разряде вначале рассчитывается плазменная кинетика в отдельных токовых каналах микроударов, а затем через время порядка времени диффузии ( $\sim 10^{-3}$  с) производится усреднение концентраций всех компонент по всему объему разрядного промежутка. При таком подходе имеются ряд параметров, которые плохо известны и существенно зависят от конструкции разрядного промежутка и типа газа – размеры, плотность на единицу площади разрядных электродов и частота возникновения токовых каналов. Эти параметры обычно являются подгоночными.

Приведенный в настоящей работе расчет основан на другом подходе, при котором мощность, вкладываемая в разряд, сразу усредняется по объему разряда. При таком подходе корректно описываются процессы, линейные по концентрации электронов, а также нелинейные с характерными временами реакций большими времени диффузии ( $t > 10^{-3}$  с). Поскольку характерные времена химических реакций между продуктами диссоциации в токовых каналах в основном превышают  $10^{-2}$  с, то используемый нами подход является корректным. Кроме того, преимуществом такого подхода является отсутствие свободных параметров.

При проведении расчетов процессы на электродах барьерного разряда не учитывались.

При расчете компонентного состава плазмы, концентраций молекул и радикалов, образующихся в объеме барьерного разряда, использовались кинетические уравнения баланса частиц:

$$\frac{dN_i}{dt} = S_{ei} + \sum_j k_j N_j + \sum_{j,l} k_{jl} N_j N_l + \dots \quad (1)$$

Здесь  $N_i$  – концентрации молекул и радикалов;  $k_j, k_{jl}$  – скоростные константы молекулярных процессов;  $S_{ei}$  – скорость образования продуктов электронно-молекулярных реакций, которая рассчитывалась из уравнения:

$$S_{ei} = \frac{W}{V} \frac{1}{\epsilon_{ei}} \frac{W_{ei}}{\sum_j W_{ej} + \sum_j W_j} \quad (2)$$

$W$  – мощность, вкладываемая в барьерный разряд;  $V$  – объем барьерного разряда;  $W_{ej}$  – удельная мощность, расходуемая на электронно-молекулярный процесс неупругого рассеяния с пороговой энергией  $\epsilon_{ei}$ :

$$W_{ei} = \sqrt{\frac{2q}{m}} n_e N_i \epsilon_{ei} \int_0^\infty \epsilon Q_{ei}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon, \quad (3)$$

где  $q = 1.602 \cdot 10^{-12}$  эрг/эВ;  $m$  и  $n_e$  – масса и концентрация электронов;  $Q_{ei}$  – сечение соответствующего неупругого процесса;  $f(\epsilon)$  – функция распределения электронов;  $W_i$  – удельная мощность, затрачиваемая на нагрев газа:

$$W_i = \frac{2m}{M_i} \sqrt{\frac{2q}{m}} n_e N_i \int_0^\infty \epsilon^2 Q_i(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon, \quad (4)$$

где  $M_i$  – масса соответствующего типа молекул,  $Q_i$  – транспортное сечение рассеяния.

Функция распределения электронов рассчитывалась из уравнения Больцмана в двухчленном приближении [5, 6].

В расчетах предполагалось, что электрическое поле в разряде не изменялось в пространстве и времени и принималось равным 20 кВ/см, что, как следует из работы [7], является средним значением поля в барьерном разряде на воздухе.

### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЧАСТИЦ В ПЛАЗМЕ ОБЪЕМНОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

На Рис.2 представлена расчетная зависимость концентраций нейтральных компонент в разрядном промежутке от времени пребывания газовой смеси в разрядном промежутке при  $W_d = 1.5$  Вт/см<sup>3</sup> и температуре газовой смеси 425 К для сухого воздуха. Из рисунка видно, что в первоначальные моменты времени развития разряда (до  $\sim 10^{-4} \dots 10^{-3}$  с) концентрации всех компонент практически линейно возрастают со временем, а затем их поведение при  $t \approx 0.01$  с начинает меняться. Одни компоненты выходят на стационарное значение концентрации, другие продолжают слабо нарастать, а концентрация некоторых компонент начинает уменьшаться со временем пребывания газоразрядной смеси в разрядном промежутке. Зависимость концентраций компонент от

времени пребывания для влажного воздуха, носит аналогичный характер.

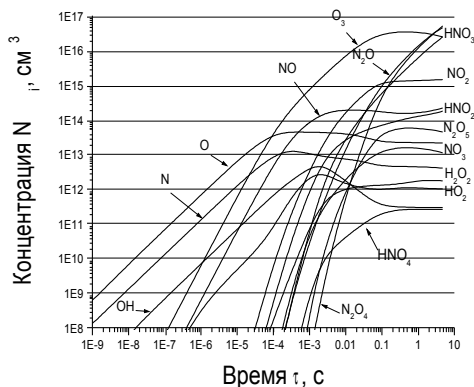
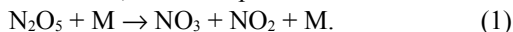


Рис.2. Расчетные зависимости концентраций различных компонент от времени пребывания газовой смеси в разрядном промежутке. Удельная мощность  $W_d=1.5 \text{ Вт/см}^3$ . Температура газовой смеси  $425 \text{ К}$ , относительная влажность воздуха  $20\%$

На Рис.3,а,б приведены расчетные зависимости концентраций компонент  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NO}_3$  для сухого и влажного воздуха от температуры газовой среды при удельной мощности  $W_d=1.5 \text{ Вт/см}^3$  и  $\tau=0.3 \text{ с}$ . Как видно из приведенного рисунка в обоих случаях концентрации  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  практически не зависят от температуры, концентрация  $\text{O}_3$  в интервале температур  $300 \dots 500 \text{ К}$  падает почти на два порядка, а концентрации таких компонент как  $\text{N}_2\text{O}_5$  и  $\text{NO}_3$  вначале нарастают, затем проходят через максимум при  $T_d \approx 400 \text{ К}$  и начинают падать. При этом, если концентрация  $\text{NO}_3$  падает где-то на порядок, концентрация  $\text{N}_2\text{O}_5$  почти на 3-4 порядка. Основным процессом, приводящим к развалу  $\text{N}_2\text{O}_5$  на  $\text{NO}_3$  и  $\text{NO}_2$ , является реакция:



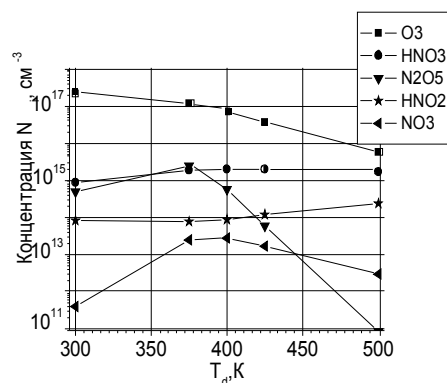
## 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку скорости многих реакций существенно зависят от температуры частиц, для корректного сравнения результатов расчета и экспериментов необходимо знать температуру газовой смеси. Для этого были проведены измерения вращательной температуры молекул азота  $T_{\text{rot}}$  (как известно, вращательная температура газа близка к поступательной). Для определения вращательной температуры использовался переход  $0 - 0$  второй положительной системы азота  $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ ,  $\lambda = 337.13 \text{ нм}$ . При этом измеренная нами вращательная температура составила  $T_{\text{rot}} \approx 400 \pm 12 \text{ К}$  для сухого воздуха и  $430 \pm 15 \text{ К}$  для влажного.

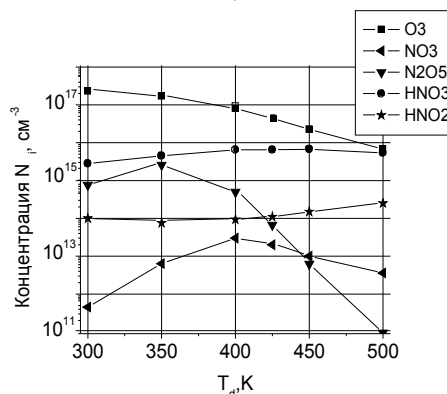
На Рис.4,а,б представлены экспериментально полученные зависимости концентраций  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  для сухого и влажного воздуха от времени горения разряда  $t$  при среднем времени пребывания газовой смеси в разрядном промежутке  $\tau=0.3 \text{ с}$  и удельной мощности в разряде  $W_d=1.5 \text{ Вт/см}^3$ . Как видно из Рис.4,б кривая концентрации  $\text{NO}_3$  на нем отсутствует. К сожалению, измерить эту компонен-

ту в разряде на влажном воздухе не удалось, поскольку ее концентрация лежит ниже предела для данной методики измерения.

Из рисунка видно, что в обоих случаях концентрации частиц слабо зависят от времени горения разряда  $t$ .



а)



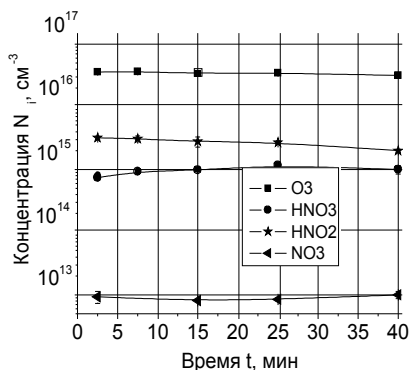
б)

Рис.3. Расчетные зависимости концентраций компонент  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  от температуры газовой  $T_d$  среды при времени пребывания газовой смеси в разряде  $\tau = 0.3 \text{ с}$ , удельная мощность  $W_d=1.5 \text{ Вт/см}^3$ . а) – сухой воздух, б) – влажный

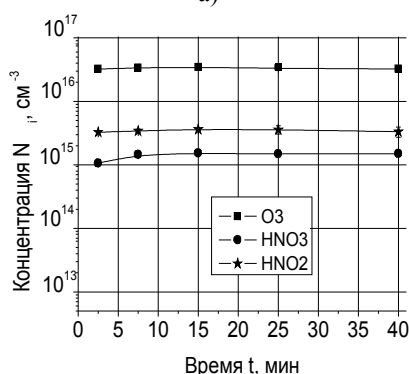
При сравнении расчетных и экспериментально измеренных значений концентраций частиц следует принять во внимание различие между “экспериментальным” средним временем пребывания частиц в разряде  $\tau$  и временем пребывания, используемым при расчете. Эти времена практически совпадают друг с другом только в том случае, если время пребывания частиц в разряде значительно больше времени выхода концентрации этих частиц на квазистационарное значение. Из расчета видно, что это условие достаточно хорошо выполняется для концентрации  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  и  $\text{NO}_3$  (см. Рис.2). Из этого же рисунка видно, что концентрация  $\text{HNO}_3$  монотонно нарастает со временем, и поэтому можно ожидать, что экспериментальные значения концентрации  $\text{HNO}_3$  будут ниже расчетных.

Сравнение рисунков 3 и 4 показывает, что наилучшее качественное и количественное согласие расчета и эксперимента наблюдается при температуре газовой смеси около  $400 \dots 425 \text{ К}$ .

Из Рис.4,а,б так же видно, что концентрация озона выше в случае сухого воздуха, в то время как концентрация водородосодержащих молекул ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ) выше в случае влажного.



а)



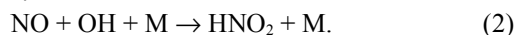
б)

Рис.4. Экспериментально измеренные зависимости концентраций  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  от времени горения разряда  $t$  при  $\tau = 0.3$  с: а) – сухой воздух; б) – влажный

На Рис.5,а,б приведены сравнения экспериментальных и расчетных данных для сухого и влажного воздуха при  $T=425$  К и  $\tau=0.3$  с. Как видно, расчетные значения концентрации  $\text{O}_3$  для сухого воздуха (Рис.5,а) хорошо совпадают с измеренными в эксперименте. Концентрации  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NO}_3$  отличаются от расчетной в 1.5...2 раза. Наибольшее расхождение между концентрацией измеренной в эксперименте и полученной в расчете для  $\text{HNO}_2$ . При этом измеренная концентрация превышает расчетную на порядок.

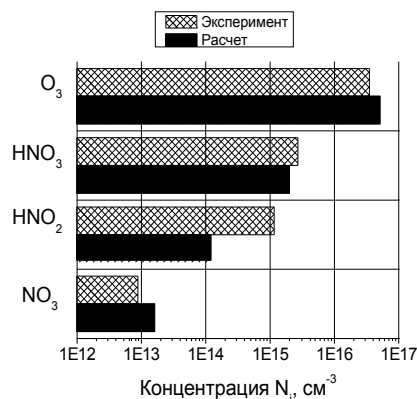
На наш взгляд, возможными причинами такого превышения экспериментально измеренных концентраций  $\text{HNO}_2$  над расчетными могут быть:

- а) слишком высокая скорость гибели  $\text{HNO}_2$  в реакции, используемой в расчете;
- б) пренебрежение при расчете процессами рождения  $\text{HNO}_2$  на стенках разрядного промежутка, например, в реакции:

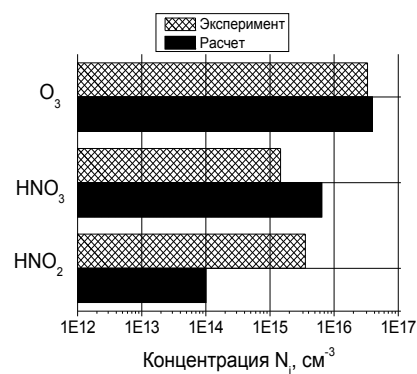


В случае сухого воздуха (Рис.5,б) наблюдается аналогичная картина, отличающаяся тем, что расхождение между расчетом и экспериментом немного больше для  $\text{HNO}_3$   $n_{\text{теор}}/n_{\text{эксп}} \approx 4.3$ . И еще больше для  $\text{HNO}_2$ . Измеренная концентрация для этой компоненты в 35 раз превышает расчетную. Это связано с тем, что при одной и той же мощности в разряде с

увеличением влажности поверхностная плотность микроразрядов уменьшается при одновременном увеличении роста тока в каждом из микроразрядов [8]. Таким образом, хуже выполняется условие усреднения разрядной мощности по объему разрядного промежутка, которое является ключевым в нашей модели.



а)



б)

Рис.5. Сравнение экспериментальных данных с расчетом. Удельная мощность  $W_d=1.5$  Вт/см<sup>3</sup>. Температура газовой смеси в расчете 425 К,  $\tau = 0.3$  с а) – сухой воздух, б) – влажный

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложен новый подход для расчета компонентного состава активных частиц в филаментарном объемном барьерном разряде. В общепринятой на сегодняшний день модели расчета, сначала рассчитывается плазменная кинетика в отдельных токовых каналах микроразрядов, а затем через время порядка времени диффузии ( $10^{-3}$ ) проводится усреднение концентраций по всему разрядному объему. В отличие от общепринятой, основная идея нашей модели – это одновременное усреднение вкладываемой в разряд мощности по всему разрядному объему. Достоинством такого подхода является отсутствие подгоночных параметров, связанных с филаментарной природой барьерного разряда, а также корректное описание процессов линейных за концентрацией электронов и нелинейных с временами реакции большими чем время диффузии.

Результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными для сухого воздуха и испытывают большее расхождение

для вологого повітря внаслідок неоднорідності розряду.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. U. Kogelschatz // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2003, v.23, p.46.
2. R.H. Amirov, E.I. Asinovsky, I.S. Samoilov and A.V. Shepelin // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1993, v.2, p.289.
3. R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox et al // *Atmos. Chem. Phys.* 2004, №4, p.1461-1738.
4. I. Stefanovic, N.K. Bibinov, A.A. Deryugin, I.P. Vinogradov, A.P. Napartovich and K. Wiesemann // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2001, v.10, p.406.
5. P.M. Golovinskii and A.I. Shchedrin // *Sov. Phys.-Tech. Phys.* 1989, v.34, p.159
6. Ann C. Gentile, Mark J. Kushner // *Journal Appl. Phys.* 1995, v.78, №3, p.2074.
7. D. Braun, V. Gibalov, G. Pietsch // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1992, №1, p.166.
8. Z. Falkenstein et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1997, v.30, p.817-825.

#### COMPONENT CONTENT OF ACTIVE PARTICLES INTO VOLUME BARRIER DISCHARGE IN DRY AIR ( $\approx 20\%$ RELATIVE HUMIDITY (RH)) AND HUMID AIR ( $\text{RH} \approx 80\%$ )

*I.A. Soloshenko, V.V. Tsiolko, S.S. Pogulay, V.Yu. Bazhenov, A.I. Shchedrin, A.V. Ryabtsev*

In paper the results of experimental and theoretical studies of the component content of chemically active electrically neutral particles in the barrier discharge in dry air ( $\text{RH} \approx 20\%$ ) and humid air ( $\text{RH} \approx 80\%$ ) are presented. For calculations of neutral component concentrations we proposed approach that based on contributed power averaging over entire volume of the discharge gap. The proposed approach advantages are absence of following fitting parameters: the sizes of microdischarges, their surface density, the breakdown frequency. The concentrations of  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  and  $\text{NO}_3$  are measured experimentally with  $1.5 \text{ W/cm}^2$  specific power in the discharge and variations of transient time of the particles in the discharge gap in range from 0.3 to 2.4 s and time of accumulation of the particles in working chamber in range from 0 to 40 minutes. It is shown that the best agreement of the calculation and the experiment is observed at calculation gas medium temperature in the discharge of about 400...430 K which is close to experimentally measured rotational temperature determined of second positive system of  $\text{N}_2$ . It is shown also that for dry air agreement between experiment and calculation is better than for humid air.

#### КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД АКТИВНИХ ЧАСТИНОК У ОБ'ЄМНОМУ БАРЕРНОМУ РОЗРЯДІ У СУХОМУ (ВІДНОСНА ВОЛОГІСТЬ $\text{RH} \approx 20\%$ ) ТА ВОЛОГОМУ ( $\text{RH} \approx 80\%$ ) ПОВІТРІ

*I.O. Солошенко, В.В. Цюлко, С.С. Погуляй, В.Ю. Баженов, А.І. Щедрін, А.В. Рябцев*

Представлені результати експериментальних та теоретичних досліджень компонентного складу хімічно активних нейтральних частинок об'ємного бар'єрного розряду у сухому (відносна вологість  $\approx 20\%$ ) та вологому ( $\approx 80\%$ ) повітрі. Для розрахунку складу нейтральної компоненти плазми розряду запропонований підхід, що оснований на усередненні вносимої потужності по всьому об'єму розрядного проміжку. Перевагою такого підходу є відсутність підгоночних параметрів, таких як розміри мікророзрядів, їх поверхнева густина та частота пробойів. Експериментально виміряні концентрації  $\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  та  $\text{NO}_3$  при змінах часу горіння розряду від 0 до 40 хвилин, часу перебування частинок у розрядному проміжку від 0.3 до 2.4 с та питомою потужністю  $1.5 \text{ Вт/см}^3$ . Встановлено, що найкраще узгодження розрахунку з експериментом спостерігається при розрахунковій температурі газового середовища близько 400...430 К, котра близька до виміряної експериментально обертальної температури молекул азоту. Показано, що для сухого повітря узгодженість розрахунку з експериментом краще, ніж для вологого.