

*А. В. БОРИСЕНКО, А. В. ГРИШИН, А. М. ГАЗАЛИЕВ,  
З. М. МУЛДАХМЕТОВ, М. Ж. ЖУРИНОВ*

## **АКТИВНЫЕ ФАКТОРЫ ТЕМНОВОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА МЕЖДУ ИГОЛЬЧАТЫМ КАТОДОМ И ЖИДКИМ АНОДОМ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОД-ГАЗ-ЖИДКОСТЬ**

Рассмотрены активные факторы темнового электрического разряда между игольчатым катодом и жидким анодом в приложении к очистке технологических газов.

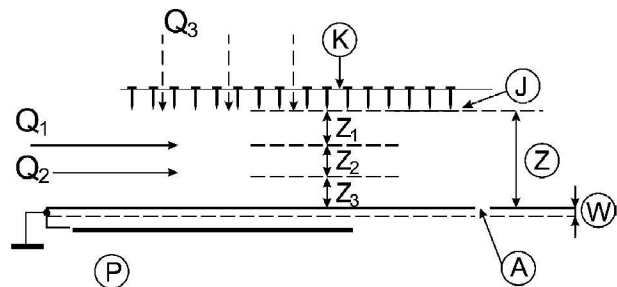
В последние годы появляется все больше работ по использованию плазмохимических технологий для решения широкого круга задач – от очистки промышленных выбросов от неорганических и органических загрязнителей до получения соединений, имеющих прикладное значение [1]. Однако развитие и широкое внедрение

технологий с использованием электрического разряда сдерживается вследствие недостаточности данных о механизмах и кинетике протекания плазмохимических реакций.

В предыдущих работах нами были сделаны сообщения об уникальных аэроионных газоочистных установках системы А. В. Борисенко [1–3],

позволяющих с высокой эффективностью осуществить очистку загрязненного воздуха и промышленных газов от вредных примесей: степень очистки от дисперсных частиц газа достигает 99,5%, от  $\text{CO}_2$  – 90%, от  $\text{CO}$  – 98%. В данной работе нами рассмотрены основные факторы электрического разряда, возбужденного игольчатым катодом над жидким анодом, и влияние этих факторов на физико-химические процессы в газовых средах установки.

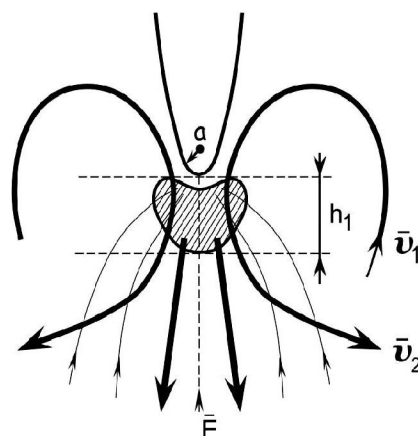
Конструктивно установка состоит из конической воронки, на внутренней поверхности которой создан поток воды, стекающий с ее верхней кромки из верхнего водохода в нижний. Коаксиально этой воронке внутри нее установлен электронный инжектор, на который относительно земли подается постоянный высокий отрицательный потенциал. Внешняя поверхность инжектора снабжена большим количеством остро отточенных металлических игл, направленных остриями к воронке. Радиус кривизны острий иглы составляет несколько микрон. Длина игл и расстояние между иглами – величина одного порядка (20–50 мм) (рис. 1).



**Рис. 1.** Принципиальная схема работы газоочистной установки: К – катод; J – остроконечные иглы на поверхности катода, направленные острием к аноду; А – анод в виде спокойной поверхности текущей воды;  $Q_1$  – поток атмосферного воздуха;  $Q_2$  – поток подвергаемого очистке газа;  $Q_3$  – дополнительный поток воздуха; Z – активная зона; P – диэлектрическая подложка анода; W – слой воды

**Результаты и их обсуждение.** Принципиальная схема работы установки изображена на рис. 1. При расстоянии между остриями игл и анодом около десятков сантиметров и потенциале катода порядка  $10^5$  В создается электрическое поле высокой напряженности и в активной зоне возникает темновой разряд, который характеризуется отсутствием свечения в основном объеме и прилегающем к аноду пространстве. Простран-

ство от острий игл до подложки анода по отношению к протекающим процессам в качественном отношении может быть разбито на четыре основных участка:  $Z_1, Z_2$  и  $Z_3$  – в газовой среде и W – в потоке воды. На участке  $Z_1$  активными областями являются окрестности острий игл, где напряженность электрического поля достигает  $\geq 10^{11}$  В/м (рис. 1, 2).



**Рис. 2.** Физические процессы в области острия иглы: E – электрическое поле;  $v_1, v_2$  – поток газа; a – радиус кривизны острия иглы;  $h_1$  – размер области вторичной эмиссии

В результате этого происходит интенсивная вторичная эмиссия ионов вследствие электронных ударов по нейтральным молекулам с рождением положительного иона и одного или нескольких электронов, столкновениями разогнанных электрическим полем положительных ионов с нейтральными молекулами. Источниками первичных (затравочных) электронов служат автоэлектронная эмиссия из металла игл и естественная ионизация газа. Вне области  $Z_1$  вторичная эмиссия практически отсутствует, и по отношению к области  $Z_2$  область  $Z_1$  является источником электронов и возбужденных в предыдущих столкновениях молекул. Высокая энергия электронов в области  $Z_1$  ведет к образованию потока атомов – осколков молекул. Таким образом, область  $Z_1$  является для области  $Z_2$  источником газа, обогащенного атомарными компонентами, свободными радикалами, возбужденными молекулами и электронами [4–7].

На условной границе области  $Z_1$ , т.е на расстоянии от острия иглы порядка  $h_1 = 2 \cdot 10^{-4}$  м, скорость дрейфа отрицательных ионов достигает 500 м/с (например, кислорода при их подвиж-

ности около  $2 \text{ м/см}\cdot\text{В}$ ):

$$E_1 = 10^5 \cdot \frac{10^{-6}}{(2 \cdot 10^{-4})^2} = 0,25 \cdot 10^7 \text{ В/м} = \\ = 0,25 \cdot 10^5 \text{ В/см},$$

$v \approx 2 \cdot 0,25 \cdot 10^5 = 0,5 \cdot 10^5 \text{ см/с} = 500 \text{ м/с}$ , что превышает скорость звука и ведет к образованию ударной волны [5, 6].

Внутри же области  $Z_1$  скорость дрейфа ионов значительно выше. Поскольку подвижность электронов значительно выше подвижности положительных ионов, в области  $Z_1$  образуется избыток положительного объемного заряда, что, с одной стороны, экранирует поле иглы, а с другой – вследствие инерционности этих процессов вызывает высокочастотные колебания напряженности электрического поля в области  $Z_1$  и величины объемного заряда в ней. Ионный дрейф с большой скоростью вызывает соответствующие конвективные потоки газа, показанные на рис. 2.

Для восполнения дефицита массы в области  $Z_1$ , вызванного конвективными, исходящими из  $Z_1$  потоками  $\bar{u}_1$  (см. рис. 2), возникает входящий из области  $Z_2$  в область  $Z_1$  поток  $\bar{u}_2$ . При этом  $\bar{u}_2$  и  $\bar{u}_1$  обеспечивают интенсивный массообмен между областями  $Z_1$  и  $Z_2$ . В области  $Z_3$  поверхность воды находится в поле катода. Таким образом, область  $Z_2$ , через которую прокачивается подвергаемый воздействию (очистке) газ, с одной стороны, обогащается продуктами области  $Z_1$ , с другой – протонным потоком из области  $Z_3$ .

Продукты химических реакций и физических процессов в области  $Z_2$ , приобретая отрицательный заряд, попадают на поверхность анода и уносятся водой. В области  $W$  (см. рис. 1) в потоке воды происходят обычные электролитические процессы, при этом катодом служит поверхность воды, обращенная к катоду, а анодом – заземленный сток или исток.

Поток воздуха  $Q_1$  создает воздушную подушку между загрязненным воздухом и иглами, что исключает попадание крупных пылевых и аэрозольных частиц на поверхность игл. В то же время молекулярные компоненты потока  $Q_2$  циркулируют между областями  $Z_1$  и  $Z_2$  (потоки  $v_1, v_2$  на рис. 2). Это же относится и к аэрозольным частицам. Попадающие в область  $Z_2$  пылевидные

частицы и капельки аэрозолей облучаются мощным отрицательно ионизированным потоком и относятся электрическим полем к аноду, попадая на который, они уносятся к стоку. Из изложенного следует, что источники возбуждения попавших в зону реакции частиц, различны. К ним относятся электронный газ и акустическое, высокочастотное колебательное возбуждение, это, в свою очередь, приводит к тому, что в такой системе легко реализуются эндэргические химические реакции различных типов [4–7].

Несмотря на то, что окрестность острия катода находится в поле соседних игл, на расстояниях от острия порядка радиуса его кривизны  $h \sim a$  влияние соседних игл и анода пренебрежимо мало. Действительно, если  $F$  – потенциал катода,  $z$  – расстояние между иглами,  $H$  – расстояние до поверхности анода, то напряженность поля на расстоянии  $h$  от данной иглы составит

$$E_1 = -\frac{Fa}{h^2}, \text{ а поле острия соседней иглы } E_2 =$$

$$= -\frac{Fa}{z^2}. \text{ Поле зеркального заряда (для плоского}$$

$$\text{анода) } E_3 = \frac{Fa}{4H^2}. \text{ Для реальных значений:}$$

$F = 10^5 \text{ В}$ ,  $a = 10^{-6} \text{ м}$ ,  $z = 35 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $H = 0,15 \text{ м}$ , получим

$$|E_2| = \frac{10^5 \cdot 10^{-6}}{(35 \cdot 10^{-3})^2} = 81,6 \text{ В/м} \text{ и } |E_3| = \frac{10^5 \cdot 10^{-6}}{4(0,15)^2} = 1,1 \text{ В/м}.$$

Даже если учесть поле всех игл, имея в виду то, что они не распределены на инжекторе, а сосредоточены на расстоянии  $z$  от данной иглы, то при числе игл  $N = 10^4$  поле острий не превзойдет в окрестности данного острия величины  $2N|E_2| = 2 \cdot 10^4 \cdot 81,6 = 1,6 \cdot 10^6$ . Таким образом, в непосредственной окрестности острия электрическое поле определяется исключительно острием.

Исходя из длины свободного пробега электрона  $\lambda = 4 \cdot 10^{-7} \text{ м}$  можно получить для зависимости энергии столкновения электрона с атомами и молекулами значение  $W$  от расстояния до иглы

$$h: \frac{Fa}{h^2} \cdot \lambda = W. \text{ На поверхности острия}$$

$$W_0 = \frac{10^5 \cdot 10^{-6}}{(10^{-6})^2} \cdot 4 \cdot 10^{-7} = 4 \cdot 10^4 \text{ эВ}.$$

В то же время от расстояния  $h_2$ , соответствующего энергии  $10 \text{ эВ}$ ,

$h_2 = \sqrt{Fa \cdot \lambda / 10} \sqrt{\frac{10^5 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 10^{-7}}{10}} \approx 6,310^{-4} \text{ м,}$   
до  $h_3$ , соответствующего 0,5 эВ,

$$h_3 = \sqrt{\frac{Fa\lambda}{0,5}} \sqrt{\frac{10^5 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 10^{-7}}{0,5}} \approx 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ м,}$$

происходят наиболее значимые электрохимические процессы возбуждения электронов в атомах и молекулах, положительная ионизация, возбуждение колебательных и вращательных движений. На меньших, чем  $h_2$ , расстояниях происходит лавинная ионизация практически каждым свободным электроном.

Для качественной оценки картины поля нами выведены уравнения для расчета величины поля для плоских катода и анода. Потенциал в точке  $\bar{A}$ , создаваемый данным острием и его зеркальным зарядом, будет иметь вид

$$\varphi_{mn} = Fa \left( \frac{-1}{|\bar{A} - f_{mn}|} + \frac{1}{|\bar{A} - S_{mn}|} \right),$$

а напряженность электрического поля в точке  $\bar{A}$

$$\bar{E}(\bar{A}) = -grad\varphi(\bar{A}).$$

Модуль напряженности поля  $E$ , очевидно, будет

$$E = |\bar{E}(A)| = \sqrt{E_x^2(A) + E_y^2(A) + E_z^2(A)}.$$

Наконец, если решетка представляет собой сумму  $K$  таких решеток с шагами  $h_{xj}$ ,  $h_{yj}$ , то для модуля напряженности электрического поля можно получить следующие уравнения:

$$E_x = -Fa \sum_{j=1}^K \sum_{m=M_1}^{M_2} \sum_{n=N_1}^{N_2} (x - d_{1j} - h_{1j}m) \times \left( \frac{1}{\varphi_{m,n,j}^{3/2}} - \frac{1}{\psi_{m,n,j}^{3/2}} \right), \quad (1)$$

$$E_y = -Fa \sum_{j=1}^K \sum_{m=M_1}^{M_2} \sum_{n=N_1}^{N_2} (y - d_{2j} - h_{2j}n) \times \left( \frac{1}{\varphi_{m,n,j}^{3/2}} - \frac{1}{\psi_{m,n,j}^{3/2}} \right), \quad (2)$$

$$E_z = -Fa \sum_{j=1}^K \sum_{m=M_1}^{M_2} \sum_{n=N_1}^{N_2} \left( \frac{z}{\varphi_{m,n,j}^{3/2}} - \frac{z - 2H}{\psi_{m,n,j}^{3/2}} \right). \quad (3)$$

При конической форме катода и анода картина поля в окрестности катода принципиально не меняется, а на протяжении оси иглы к аноду вместо практически горизонтального участка возникает снижение напряженности. На расстояниях менее 0,5 см от острия поле определяется исключительно острием и имеет зависимость  $\sim r^{-2}$ . Из расчетных данных следует, что на расстояниях  $L$  от игл в сторону анода более  $L = 2,5$  см поле однородно и составляет  $E \approx 1050$  В/м.

Для определения плотности ионов в этой области будем считать, что начало координат оси  $z$  находится на этом расстоянии от игл и ось  $z$  направлена в сторону анода. Пусть  $E_0$  – напряженность поля, создаваемая катодом в этом начале координат. Величинами  $E_x$  и  $E_y$  пренебрежем ввиду их малости. Тогда поле объемного заряда и его зеркального относительно анода будет

$$E_z = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \int_0^z n(z) dz, \quad (4)$$

где  $n(z)$  – плотность ионов;  $e$  – заряд электрона;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\epsilon \approx 1$  – диэлектрическая проницаемость газа. Если  $I$  – плотность ионного тока,  $k$  – подвижность ионов, то

$$I = n(z)ek(E_0 + \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \int_0^z n(z) dz). \quad (5)$$

Вследствие сохранения заряда в стационарном режиме

$$\frac{dI}{dz} = 0. \quad (6)$$

Дифференцированием по  $z$  (5) приводится к виду

$$\frac{1}{n^3} \frac{dn}{dz} = -\frac{e^2 k}{I\epsilon\epsilon_0}. \quad (7)$$

Интегрируя (7), получаем

$$-\frac{1}{2n^2} = -\frac{e^2 k}{I\epsilon\epsilon_0} z + B,$$

где  $B$  – постоянная интегрирования. Поскольку при  $z=0$

$$B = -\frac{1}{2} \frac{e^2 k^2 E_0^2}{I^2},$$

то



Рис. 3. Модуль по очистке технологических газов В-7



Рис. 4. Промышленная аэрионная газоочистная установка В-9

$$n(z) = \frac{1}{\sqrt{\frac{2e^2k}{I\epsilon\epsilon_0}z + \frac{e^2k^2E_0^2}{I^2}}}. \quad (8)$$

Тогда суммарная (от игл и объемного заряда) напряженность поля составит

$$E = E_0 + \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \int_0^z n(z) dz = E_0 + \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} \int_0^z \frac{dz}{\sqrt{\frac{2e^2k}{I\epsilon\epsilon_0}z + \frac{e^2kE_0^2}{I^2}}} = \sqrt{\frac{2I}{k\epsilon\epsilon_0}z + E_0^2}.$$

При общем токе катода 0,05 А, расстоянии между иглами квадратной решетки  $h = 3,5$  см, числе игл  $N = 10^4$  получаем

$$I = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{(3,5 \cdot 10^{-2}) \cdot 10^4} = 0,41 \cdot 10^{-2} \text{ А/м}^2. \quad (9)$$

Если  $k = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{В}$ , то

$$E = \sqrt{4,6 \cdot 10^{12}z + E_0^2}. \quad (10)$$

Так, при  $z = H-L = 0,225$  м

$$E = \sqrt{1,04 \cdot 10^{12} \cdot z + E_0^2}. \quad (11)$$

Поскольку  $E_0 \sim 10^3$  В/м, в (11) ею можно пренебречь, тогда получаем

$$E(H-L) = 10^6 \text{ В/м}. \quad (12)$$

Плотность ионов при  $z = 0$

$$n(0) = \frac{I}{ekE_0} = \frac{0,41 \cdot 10^{-2}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 2 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{1}{E_0} = \frac{1,3 \cdot 10^{20}}{E_0}. \quad (13)$$

При  $E_0 = 10^3$  получаем

$$n(0) = 1,3 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}. \quad (14)$$

Из (8) с учетом (13) зависимость  $n(z)$  имеет вид

$$n(z) = \frac{n(0)}{\sqrt{\frac{2I}{k\epsilon\epsilon_0} \frac{z}{E_0^2} + 1}} = \frac{1,3 \cdot 10^{17}}{\sqrt{4,6 \cdot 10^{12} \frac{z}{E_0^2} + 1}}. \quad (15)$$

Данные картины поля, полученные по (1)–(15), были положены в основу инженерных расчетов разработанных нами газоочистных установок, прошедших успешные промышленные испытания в условиях Балхашского металлургического комбината, Жезказганской ТЭЦ и в котельной Карагандинского литейно-машиностроительного завода (модули В-7, В-9) (рис. 3, 4).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Borissenko A.B., Gazaliev A.M. Production tests results of new electrochemical flue gas cleaning plant on Zhezkazgan power-and-heating station // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. №1(349). С. 65-69.

2. Борисенко А.В. Физические и химические процессы в газовых средах при воздействии факторов электрического разряда, возбужденного игольчатым катодом над жидким анодом // Сб. научных трудов междунард. научно-практ.

конф. «Физико-химические процессы в газовых и жидких средах». Караганда, 2005. С. 9-16.

3. *Борисенко А.В.* Универсальная установка по очистке промышленных дымовых газов в электрическом поле высокой напряженности // Сб. научных трудов международ. научно-практ. конф. «Химия – XXI век: Новые технологии, новые продукты». Кемерово, 2005. С.100-101.

4. *Еремин Е.Н.* Элементы газовой электрохимии. М.: Изд-во МГУ, 1968. 212 с.

5. *Лившиц М.Н.* Аэроионизация. М.: Стройиздат, 1990. 165 с.

6. *Русанов В.Д., Фридман А.А.* Физика химически ак-

тивной плазмы. М.: Наука, 1984. 415 с.

7. *Полак Л.С.* Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. 248 с.

### Summary

There were considered production tests results of new electrochemical plant for process gas cleaning from harmful impurities. Stack gas cleaning is made through impurity chemical components by reduction in conditions of high electric discharge.

*Институт органического синтеза  
и углехимии РК, г.Караганда*

*Поступила 2.02.06г.*