

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

*На правах рукописи*



**Аверин Константин Андреевич**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОГО  
РАЗРЯДА В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ**

01.04.08 – физика плазмы

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м. н. Лебедев Ю.А

Москва 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 Классификация разрядов в контакте с жидкостью и в жидкости.....	11
1.2 Электрический пробой в газовых пузырях.....	12
1.3 Характеристики плазмы.....	14
1.3.1 Разряды в газовой фазе и паровой фазе в жидкости.....	14
1.3.2 Внешний источник газа.....	14
1.3.3 Разряды в паровой фазе.....	17
1.3.4 Общие характеристики.....	19
1.4 Микроволновая плазма в жидкостях и установки для ее генерации.....	21
1.4.1 Методы получения плазмы.....	21
1.4.1.а) Генерация плазмы с использованием штыревых антенн.....	22
1.4.1.б) Генерация плазмы с использованием коаксиально-волноводных переходов.....	24
1.4.1.в) Генерация плазмы использованием щелевых антенн.....	26
1.4.1.г) Генерация плазмы в жидкости при одновременном воздействии акустических волн и волн микроволнового диапазона.....	27
1.4.2 Параметры плазмы.....	28
1.4.3 Микроволновая плазма в жидких углеводородах.....	33
1.4.4 Области применения микроволновой плазмы в жидкостях.....	36
1.5 Вывод и постановка задачи исследования.....	38
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК, МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ, СПОСОБОВ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	39
2.1 Описание установки резонансного типа.....	39
2.2 Описание установки коаксиального типа.....	42
2.3 Описание спектрально-оптических измерений.....	45
2.4 Описание методов исследования твердых продуктов.....	46
2.5 Описание методов исследования жидких продуктов.....	49
2.6 Описание методов исследования газофазных продуктов.....	51
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ И ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	52
3.1 Результаты исследований эмиссионных спектров.....	52

3.2 Анализ твердых продуктов.....	55
3.3 Анализ жидких продуктов.....	64
3.4 Анализ газофазных продуктов.....	69
3.5 Результаты математического моделирования.....	71
3.6 Влияние аргона на параметры разряда и состав газовых продуктов.....	77
ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЧ-РАЗРЯДА В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ .....	83
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	88
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	89

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Низкотемпературная плазма широко используется для решения различных научных и прикладных проблем. Она применяется в плазмохимии, газоразрядных источниках света, аналитической химии, для решения экологических проблем, в медицине и т.д.[1]. В настоящее время для получения плазмы используются все типы электрических разрядов [2, 3, 4]. СВЧ разряды не являются исключением. Несмотря на то, что имеется большое количество оригинальных и обзорных публикаций по СВЧ разрядам (см, например, [5-23]) многие вопросы физики и применения таких разрядов остаются неисследованными.

Разряды в жидкостях в последнее время привлекают внимание исследователей и являются одним из приоритетных направлений в изучении физики газоразрядной низкотемпературной плазмы [1]. Это объясняется как возможными и перспективными применениями таких разрядов в решении экологических задач, так и использованием их для получения различных газофазных и твердых продуктов [5-9].

Поскольку плазма создается в газовом пузыре внутри жидкости, и поверхность пузыря находится вблизи высокотемпературной зоны, обеспечивается высокая скорость поступления молекул жидкости в мини-реактор, каковым является пузырь с плазмой. В результате интенсивного потока молекул с поверхности жидкости в плазме 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 параметров, как правило, нестационарной, существующей в условиях постоянного обмена энергией и частицами с окружающей ее жидкой средой. Для получения плазмы в жидкостях используются разные типы разрядов, и микроволновые разряды не являются исключением. В последние 15 лет работы по микроволновым разрядам интенсифицировались.

До последнего времени основным объектом исследования были микроволновые разряды в воде с различными добавками (очистка воды) [10-17]. Разрядам в *n*-додекане посвящены работы [18-21], в бензоле, коммерческих пищевых маслах, машинном масле, отходах пищевых и машинных масел - [19], кремнийорганическом масле - [20], спирте - [22, 23], *n*-гептане - [24, 25], технических маслах и продукте гидроконверсии - [26].

Заметим, для получения микроволновых разрядов в разных жидких диэлектриках используются одинаковые технические приемы.

Несмотря на то, что разрядам в жидкостях уделяется большое внимание, работам по СВЧ-разрядам в диэлектрических жидкостях посвящено лишь несколько десятков публикаций. Основное количество публикаций принадлежит японским исследователям. С 2013 г в эту тематику включилась лаборатория плазмохимии и физикохимии импульсных процессов ИНХС им. А. В. Топчиева РАН и она является основной в исследованиях этого направления в России.

Исследования в этой области являются фрагментарными, и это сдерживает определение перспектив и направлений использования СВЧ разрядов в жидкостях для решения прикладных задач.

В диссертации приведены результаты комплексного исследования газофазных, твердых и жидких продуктов СВЧ разряда в широком классе жидких углеводородов. Исследованы различные способы получения плазмы, определены параметры СВЧ разряда. Исследование проводилось как экспериментальными методами, так и методом математического моделирования.

#### **Цели диссертационной работы:**

Исследование одного из малоисследованных типов разрядов: СВЧ разряда в объеме диэлектрических жидкостей, на примере жидких углеводородов (*n*-гексан, циклогексан, *n*-гептан, октан, изооктан, декан, ундекан, пентадекан, цетан, бензол, толуол, ортоксиллол, нефрас С<sub>2</sub> 80/120) с целью определения возможных путей использования разряда. Диссертационная работа включает:

- исследование физических параметров разряда,
- исследование продуктов плазмохимических реакций.

#### **Научная новизна**

1. Впервые показана применимость данного метода для концентрирования ценных металлов из тяжелых продуктов нефтепереработки.
2. Впервые в твердофазных продуктах разряда в жидких углеводородах (*n*-гексан, циклогексан, *n*-гептан, октан, изооктан, декан, ундекан, пентадекан, цетан, бензол, толуол, ортоксиллол, нефрас С<sub>2</sub> 80/120) обнаружен графен, в жидкости обнаружены наночастицы, и соединения, который меняют ее цвет, а в газовой фазе - большое содержание водорода и ацетилена.

3. Исследованы эмиссионные спектры разряда в жидких углеводородах (*n*-гексан, циклогексан, *n*-гептан, октан, изооктан, декан, ундекан, пентадекан, цетан, бензол, толуол, ортоксилол, нефрас С<sub>2</sub> 80/120). Измерены вращательные и колебательные температуры молекулы С<sub>2</sub>. Впервые объяснено отсутствие линий водорода в наблюдаемом эмиссионном спектре. Показано, что за время регистрации спектра в разряде накапливаются вторичные продукты, образуются молекулы С<sub>2</sub> и инициируется мощное излучение полос Свана, на фоне которых излучения водорода не видно.
4. Впервые исследована роль электронного удара в СВЧ разряде в жидких углеводорода при атмосферном давлении на примере *n*-гептана.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Показана возможность использования СВЧ-разряда в нефти и тяжелых продуктах нефтепереработки для концентрирования ценных металлов.
2. Впервые показано, что твердый углеродсодержащий продукт, образовавшийся в СВЧ разряде, в жидких углеводородах, содержит «поврежденный» графен.
3. Впервые показано, что жидкий углеводород после осуществления в нем разряда и выделения твердой фазы содержит наночастицы с размерами 1-3 нм. Этими наночастицами могут быть обнаруженные нафталин, аценафтилен и диоктилфталат, твердые при комнатной температуре.
4. Показано, что во всех исследованных углеводородах основными газофазными продуктами являются водород и ацетилен, причем их содержание практически не зависит от типа углеводорода.
5. На примере *n*-гептана впервые показано, что при атмосферном давлении в СВЧ разряде в жидких углеводородах роль электронного удара в разложении углеводородов значительна на временах до 10<sup>-3</sup> секунды, когда температура газа меньше 1200 К. На больших временах (при больших температурах) основную роль играет термическая диссоциация. Результат получен методом математического моделирования.

#### **Достоверность 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. В работе реализован расчетно - экспериментальный подход к

исследованию физических параметров плазмы электродного СВЧ-разряда и продуктов плазмохимического процесса. Этот подход позволил получить сведения о механизмах процессов в плазме, которые невозможно получить каждым из этих подходов в отдельности. Достоверность результатов по концентрированию ценных металлов из нефти и продуктов нефтепереработки подтверждена патентом.

### **Практическая ценность результатов**

Полученные результаты могут использоваться для определения областей применения микроволнового разряда в жидких углеводородах. Может представлять интерес и способность разряда концентрировать ценные металлы в тяжелых нефтяных продуктах. Было выявлено, что основным газовым продуктом является водород, который используется в большом количестве в современных технологиях. Обнаруженный в твёрдых продуктах графен может использоваться, например, для получения композиционных материалов.

### **Публикация и апробация работы**

1. Mathematical modeling of the gas bubbles in the microwave discharge of boiling n-heptane. Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, I. L. Epstein and K. A. Averin; Contemporary Engineering Sciences, Vol. 8, 2015, no. 23, 1057 – 1065. **(Scopus)**
2. The Formation of Gas Bubbles by Processing of Liquid n-Heptane in the Microwave Discharge, Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, I. L. Epstein, K. A. Averin; Plasma Chem Plasma Process (2016) 36:535–552. **(Web of science)**
3. Некоторые результаты исследования СВЧ-разряда в жидких тяжелых углеводородах. К. А. Аверин, Ю. А. Лебедев, В. А. Шахатов, Прикладная физика, 2016, № 2 с.41-45. **(Scopus)**  
*Английская версия:* Some results from studies of microwave discharges in liquid heavy hydrocarbons. K. A. Averin, Yu. A. Lebedev, and V. A. Shakhmatov, Plasma Physics Reports, 2018, Vol 44, №1, pp 145-148. **(Web of Science, Scopus)**
4. Nanosize Carbon Products Formed in Microwave Discharge in Liquid Alkanes. Konstantin A. Averin, Yuri A. Lebedev, Alexander N. Shchegolikhin, Michael Yu. Yablokov. Журнал: Plasma processes and polymers, 2017, V.14, e201600227 **(Web of science, Scopus)**
5. Microwave discharge in liquid hydrocarbons. Yu.A. Lebedev, K.A. Averin, A.V. Tatarinov, I.L. Epstein. EPJ Web of Conferences 149, 02002 (2017). **(Scopus)**.

6. Микроволновый разряд в жидких углеводородах: исследование жидкого углеводорода после создания в нем разряда, Лебедев Ю.А., Аверин К. А., Борисов Р. С., Гарифуллин А. Р., Бобкова Е. С., Куркин Т.С., Химия высоких энергий, 2018.  
*Английская версия:* Yu. A. Lebedev, K. A. Averin, R. S. Borisov, A. R. Garifullin, E. S. Bobkova, and T. S. Kurkin Microwave Discharge in Liquid Hydrocarbons: Study of a Liquid Hydrocarbon after Exciting the Discharge High Energy Chemistry, 2018, Vol. 52, P. 324-329 (**Web of Science, Scopus**).
7. Перераспределение содержания металлов в продуктах микроволнового разряда в жидких тяжелых остатках нефтяного сырья, Аверин К. А., Лебедев Ю.А., Химия высоких энергий, 2018, Т. 52, С. 239-241.  
*Английская версия:* К.А. Averin, Yu. A. Lebedev. Redistribution of Metal Concentrations in the Products of Microwave Discharge in Liquid Residues of Heavy Petroleum Feedstock. High Energy Chemistry, 2018, Vol. 52, P. 263-265 (**Web of Science, Scopus**).
8. Extraction of valuable metals by microwave discharge in crude oil. Yu. A. Lebedev, K.A. Averin. Journal of Physics D: Applied Physics. 2018, V. 51, 214005 (**Web of Science, Scopus**)
9. Патент - «Способ выделения концентрата ценных металлов, содержащихся в тяжелых нефтях и продуктах их переработки». Авторы Лебедев Ю.А., Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Аверин К.А., Висалиев М.Я., Мокоучина Т.В ( RU 2631427 ).

Результаты работы представлены на конференциях:

1. 6 Всероссийская молодежная конференция «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики». Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 11.2015
2. 58-ая научная конференция МФТИ, г. Долгопрудный, 11.2015
3. XLIII Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, г. Звенигород, 02.2016
4. XLIV Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, г. Звенигород, 02.2017
5. 71-ая Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ -2017». 18-20.04.2017.
6. Всероссийская (с международным участием) конференция "Физика низкотемпературной плазмы ФНТП-2017", Казань, Россия, 5-9 июня 2017.
7. 10th International Workshop "Strong Microwaves and Terahertz Waves: Sources and Applications, Нижний Новгород, Россия, 17-22 июля 2017.

8. XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» с международным участием. 17.10-20.10.2017 г. (награжден одним из двух дипломов и значком ИМЕТ РАН среди 167 стендовых докладов).
9. XLV Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, г. Звенигород, 02-06.04.2018
10. 10 Int. Workshop on Microwave Discharges: Fundamentals and Applications, Zvenigorod, 3-7 September 2018
11. 9 Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново, 10-15 сентября 2018 г.
12. XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» с международным участием. 16.10-19.10.2017 г.
13. XI Конференция «Современные методы диагностики плазмы и их применение», 13 - 15 ноября 2018 года, МИФИ

Сделаны доклады на семинарах:

1. Совместный семинар ПАО «ЭЛИНП», МФТИ и ИНХС РАН «Высоковязкие нефти и природные битумы: добыча, анализ, получение новых продуктов и материалов». 24.12.2015
2. Совместный семинар ПАО «ЭЛИНП», МФТИ и ИНХС РАН «Процессы и катализаторы глубокой переработки тяжелого нефтяного сырья». 21.12.2016

Часть представленных в диссертационной работе результатов получена в рамках выполнения проекта РФФИ № 18-08-00146

### **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. Так же им проведено сравнение полученных результатов с данными, полученных при математическом моделировании. Кроме того, автор участвовал в создании математической модели процессов в СВЧ разряде в жидком *n*-гептане, а полученные им экспериментальные результаты использовались для проверки модели.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В течение двух последних десятилетий было опубликовано большое количество статей по неравновесной плазме в жидкостях и в контакте с ней. Эта тематика присутствует во всех конференциях, связанных с физикой плазмы и ее применениями. Все это отражает растущий интерес к этой области физики и химии плазмы. Это новое направление науки породило как новые фундаментальные задачи, так и открыло новые технологические возможности. Уже имеются разработки близкие к широкому практическому использованию: плазменный скальпель для хирургии [27], литотрипсии [28], и для химического анализа состава жидкости [29, 30].

Отличием таких плазменных систем от традиционных является то, что в них активным элементом является жидкость, находящаяся в контакте с плазмой. Таким образом, осуществляется постоянный обмен энергией и веществом жидкости с газовой фазой. И, если в традиционных системах влияние электродов и образцов, помещенных в плазму, приводит к загрязнению газовой среды (которое может быть и важным), то в рассматриваемых системах влияние жидкой среды на состав и характеристики плазмы является определяющим. Это приводит к тому, что описание и диагностика разрядов в жидкостях и в контакте с ними значительно усложняется.

Разряды в жидкостях и в контакте с ними генерируют интенсивное УФ излучение, ударные волны и активные радикалы (ОН, атомарный кислород, пероксид водорода и др.), т.е. все то, что является эффективными агентами разрушения многих биологических субстанций и химических веществ. Это делает такую систему перспективной для целей обеззараживания и стерилизации. Попытки изучения таких систем были сделаны около столетия назад. Однако эти работы были фрагментарными до настоящего времени понимание фундаментальной физики и химии происходящих явлений далеко от завершения. Во многом и перспективы применения такой плазмы еще остаются не определенными, и новые возможности открываются все время.

Одной из основных причин ограниченной информации о параметрах плазмы и физике плазмы в присутствии жидкостей в настоящее время является трудность в использовании диагностических методов, особенно, возмущающих методов диагностики. Оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС) является одним из наиболее часто используемых, и практически единственным для плазмы в жидкостях, методом исследования плазмы.

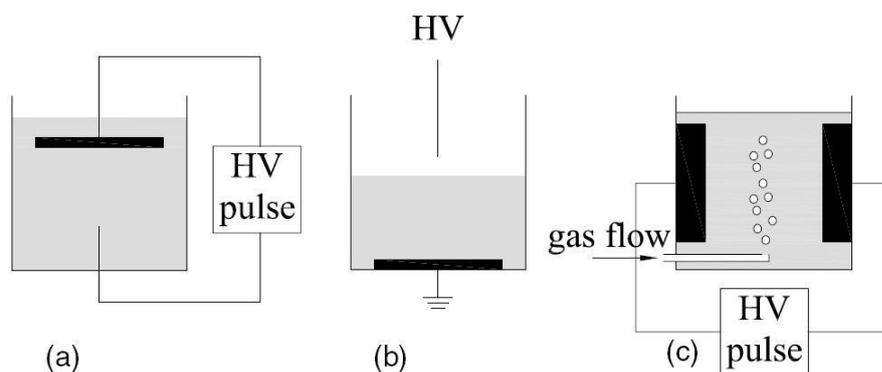
В обзоре кратко описано состояние исследований по разрядам в жидкости и в контакте с ней. В разделе описаны основные конфигурации известных разрядных устройств. Рассматриваются такие типы разрядов, как: разряды непосредственно в

жидкости, разряды в газовой фазе с жидким электродом, и разряды в пузырях в жидкости. Описаны механизмы генерации плазмы и ее физические характеристики. Акцент сделан на разрядах в газовых пузырьках в жидкости, поскольку именно этот тип разряда реализуется в СВЧ системах. В большинстве случаев имеют дело с водой или растворами электролитов в качестве жидкости. Применение таких разрядов детально описано в [31-33]. Отдельно рассмотрены очень немногочисленные работы по СВЧ разрядам в жидкостях.

### 1.1 Классификация разрядов в жидкости и в контакте с ней

Разряды в жидкостях и в контакте с ними можно разделить на три основные группы:

1. разряд в жидкой фазе
2. разряд в газовой фазе с жидким электродами
3. разряд в газовых пузырях в жидкости



**Рис. 1.1 Типичные конфигурации электродов для трех различных групп разрядов в жидкостях и в контакте с ними. (a) разряд непосредственно в жидкой фазе (b) разряд в газовой фазе с жидким электродом (c) пример разряда в пузырьчатом реакторе**

Первая группа представляет собой разряд непосредственно в жидкости (стример, коронный разряд, дуговой разряд). Нетермические разряды в жидкости почти всегда генерируются с помощью импульсного возбуждения в конфигурации «острие - пластина» (см. Рис 1.1.а) или в конфигурации «пластина-пластина» [28, 34-37]. Наиболее частым используемым способом возбуждения является разряд конденсатора. Для получения импульсного используются также формирующие линии. [37]

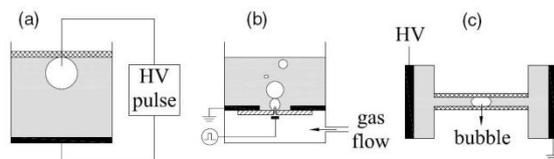
Разряды в газовой фазе с жидкими электродами являются принципиально газовыми разрядами. Однако использование жидкого электрода вносит специфику. Поскольку электрические свойства жидкости отличаются от свойств металлов. Кроме того, жидкость имеет значительно меньший коэффициент вторичной электронной эмиссии, чем

большинство металлов, приводящий к существенным различиям свойств электрода. Известно, что тлеющий разряд атмосферного давления, возбужденный постоянным током в газе между металлическими электродами, как правило, является имеет тенденцию к радиальному сужению, что приводит к образованию дуги или искры. С водными электродами можно получить дисперсный тлеющий разряд атмосферного давления в воздухе. Конфигурации, которые используются для создания такого типа разряда, обычно состоят из металлического штыря над водным электродом (см. Рис 1.1.б). Эти разряды могут быть возбуждены постоянным током, импульсным или переменным током возбуждения.

Разряд в пузырях и полостях в воде рассматривается как отдельная группа, так как он полностью окружен жидкостью, которая выполняет роль электрода. Возможно использование разных конфигураций: системы барботирования, системы капилляров, диафрагм и т.д. В условиях, когда пузыри свободно перемещаются в жидкости, необходимо использовать импульсное возбуждение, в котором ток смещения превышает ток проводимости. Если данное условие не соблюдается, то жидкость в реакторе начинает вести себя как чистый резистор. Постоянный ток возбуждения может быть использован, когда пузыри находятся в капиллярах или в контакте с соплом электрода. Пример реактора импульсного разряда в пузыре показан на Рис 1.1с.

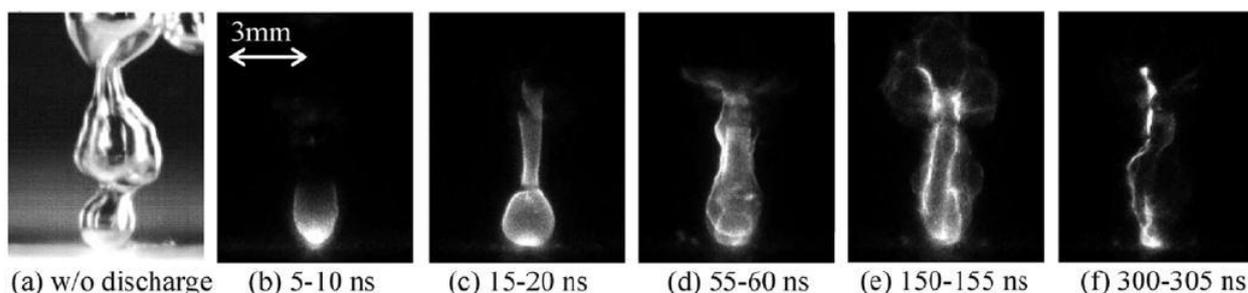
## 1.2 Электрический пробой в газовых пузырях

Электрический пробой в пузырьках связан со случаем, показанным на Рис 1.1 (с). В основном изучаются импульсные электрические разряды в одиночном пузыре в воде, в случае с металлическим игольчатым электродом, наконечник которого находится внутри пузыря и противоположный дисковый электрод погружен в деионизированную воду (Рис.1.2 (а)) [38]. Импульсы напряжения 1 мкс используются для генерации разряда внутри пузырька. В течение одного импульса напряжения множество разрядов возникают в пузыре, начиная с кончика иглы. Разряд является униполярным барьерным, где слой воды выступает в качестве сопротивления, способного понизить ток.



**Рис.1.2 Обзор различных конфигураций электродов, используемых для изучения электрического пробоя пузырьков в жидкости. (а) Установка Gershman *др.* [38], (b) установка Satou *др.* [39] and (c) установка Bruggeman *др.* [40].**

Пузыри наносекундных импульсных разрядов в аргоне, гелии и кислороде исследуются Sato and Yasuoko [66] с наносекундной фиксацией изображения. Установка представлена на Рис.1.2b. Разряд генерируется равномерно в нижней части пузыря около металлического электрода и расширяется, образуя нити (примерно за 150 нс) на поверхности пузыря газ-вода как видно из Рис.1.3. Это явление характеризует переход от тлеющего разряда к искре.



**Рис.1.3** Переход тлеющий разряд-искра в пузыре аргона. Разряд возбуждается при импульсах напряжения 4кВ. Напечатано с разрешения [41]

Электрический пробой постоянного тока в неподвижных (воздух и водяной пар) пузырях в капиллярной трубке исследуется Bruggerman и др. [41, 42, 43]. Эскиз экспериментальной установки показан на Рис.1.2 (c). С увеличением электрического поля в пузырьке наблюдается режим стримера частичных разрядов внутри пузырька. Световое излучение на данном этапе заключено только в средней части пузырька [43, 44]. В длинных пузырьках пара разряд имеет сходство с отрицательными стримерами, и соответствующие импульсы тока могут быть регулярными. Когда приложенное напряжение увеличивается – разряд переходит в искровой. Кривая тока показывает структуру двойного пика, как и для системы острие - водный электрод, которая обсуждалась в разделе выше. Пробой в этом случае соответствует переходу стример-искра. Искра является тонкой нитью, пронизывающей весь пузырь.

Напряжение пробоя пузырьков пара уменьшается с увеличением проводимости раствора NaCl. Это коррелирует с уменьшением последовательного сопротивления столба жидкости с увеличением проводимости. Поля электрического пробоя уменьшаются с длиной пузыря для маленьких пузырей до 0,5 см. В случае малых пузырьков вычисляется распределение электрического поля при пробое и самое высокое электрическое поле расположено на границе стенка пузыря-капиллярная трубка [40]. Электрическое поле пробоя для длинных пузырьков (диапазон 0,8-1,8 см) приблизительно постоянно и равно  $18 \text{ кВсм}^{-1}$ . Это значение соответствует приведенному электрическому полю, которое меньше, чем электрическое поле, при котором прилипание электронов равно ионизации.

Кроме того, в этом случае имеются явные признаки того, что искры расположены на стенке пузырька в установке на Рис.1.2 (с).

Пробой цепи пузырей воздуха (три пузыря) в почти идентичной установке, но с импульсным возбуждением изучается Акишевым и др.[45]. Пробой пузыря не происходит одновременно вдоль всей цепи газовых пузырей, а развивается как этап частичного пробоя, начиная с пузыря наиболее близкого к высоковольтному электроду. В соответствии с работой Bruggerman и др. [40, 42, 43] пробой является нитевидным.

### **1.3 Характеристики плазмы**

#### **1.3.1 Разряды в газовой фазе и паровой фазе в жидкости**

Электрические разряды в пузырьках, и в паровой фазе в жидкостях исследуются на многих установках. Большинство исследований плазмы ориентировано на ее применение, имеется мало данных о физических характеристиках, таких как температуры плазмы и плотности электронов.

#### **1.3.2 Внешний источник газа**

В установке для получения стримера острие электрода часто имеет форму иглы и используется для ввода газовых пузырьков в реактор [46] чтобы увеличить образование радикалов и, например, получение озона когда используется кислород (см. Рис. 1.4a). Shin и др. [47] изучили аналогичное устройство, но с капиллярным электродом, который окружен керамической трубкой. (см. Рис.1.4b). В такой конфигурации напряжение постоянного тока используется для генерации разряда в газовой фазе при подаче потока газа через капилляр. Исследователи относят свой разряд к коронному разряду и используют кислород в качестве входного газа. Подобная геометрия исследуется Kostyuk и др. [48], хотя они использовали импульсное напряжение.

Мичи и др. [49] пропускают пузыри газа между двумя металлическими электродами (см. Рис.1.4с). В связи с тем, что вода имеет конечную проводимость, необходимо использовать импульсное возбуждение, поскольку ток смещения должен быть больше, чем ток проводимости. Если это не так, жидкость в реакторе будет выступать в качестве чистого резистора. Акишев и др [50] изучали аналогичные установки, но один из электродов был заменен плоскостью с множеством острых наконечников. При пороговом напряжении разряды в пузырьках наблюдаются на острие электродов. С увеличением напряжения происходит искрение и напряжение искрения понижается с увеличением скорости образования пузырей. Анпилов и др. [51] использовали установку с большим количеством параллельных сопел.

Импульсные поверхностные разряды в «пузыре» в воде исследуются Yamane и др. [52]. На самом деле, пузырь является разновидностью газового слоя, который расположен вдоль изолятора со вставленным электродом высокого напряжения. Газовый слой отделен от заземленного электрода с помощью водяного слоя (см. Рис 1.4d). Они обнаружили, что разряд имеет форму стримера и расположен вдоль поверхности пузыря. Длина стримера увеличивается с пиковым значением импульса напряжения. Разряд всегда генерируется на стыке трех сред между металлическим электродом, изолятором и стенкой пузыря.

Электрические разряды в пузырях, возбужденные постоянным током в капиллярах, исследованы Бруггемана и др. [40, 42-44, 53], Evju и др. [54] и Акишев и др. [55, 56].

Азизов и др. [54, 55] использовали струю погруженную в жидкость, чтобы генерировать плазменную оболочку на границе струи (см. Рис.1.4e). Когда применяется поток со скоростью  $30 \text{ мс}^{-1}$ , пороговое напряжение значительно уменьшается из-за образования кавитационных пузырьков, которые существенно облегчают пробой за счет создания области низкой вязкости.

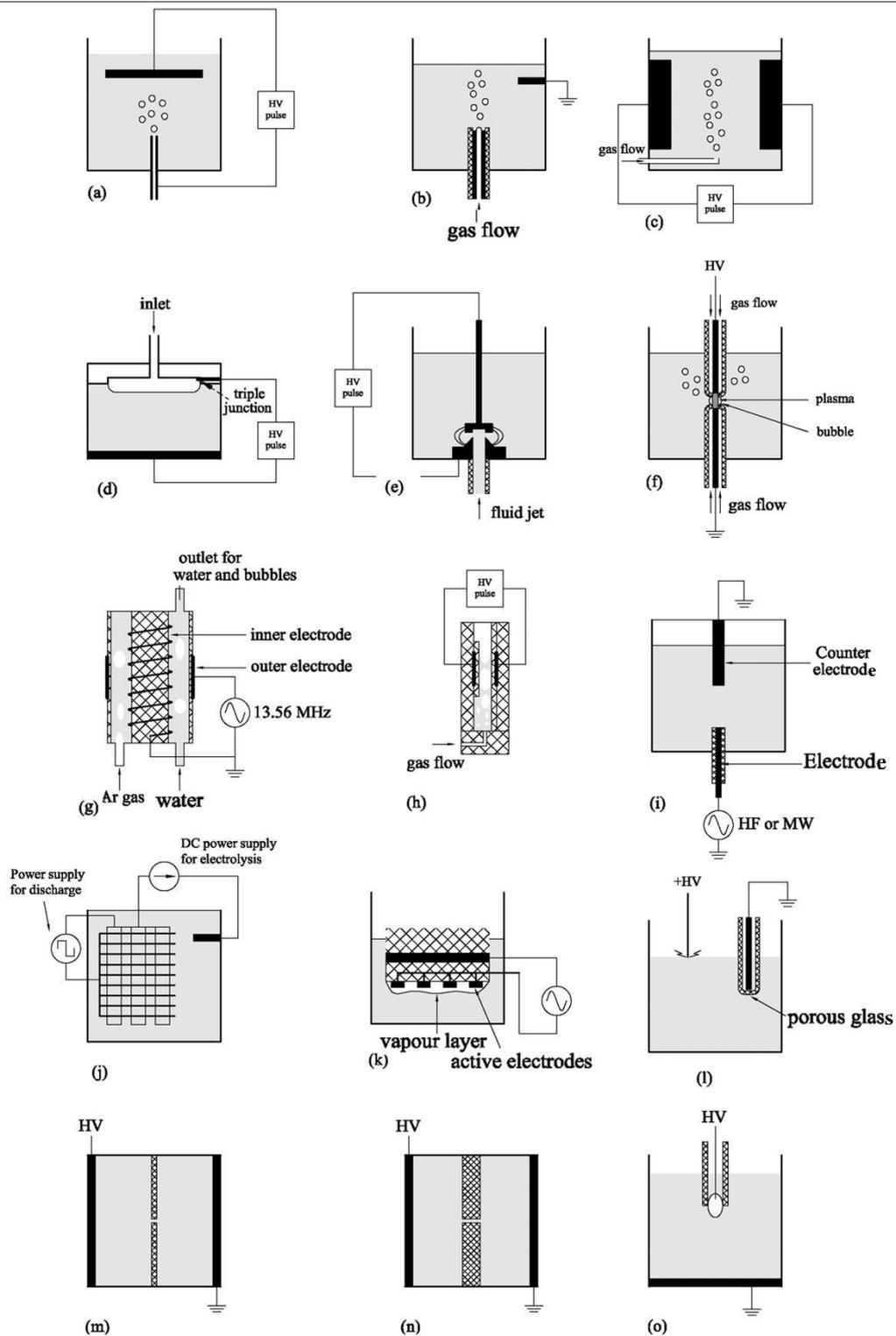


Рис.1.4 Обзор экспериментальных установок, разработанных для разрядов в пузырьках, и в паровой фазе жидкостей. (a) коронный разряд «острие-плоскость», (b) поток газа через капилляр с образованием пузырей, (c) объемный импульсный разряд в реакторе с газовыми пузырьками, (d) разряд на поверхности пузыря, (e) реактор с погруженной в жидкость струей, (f) разряд постоянного тока искрового разряда в газовом канале с жидкими стенками, (g) и (h) диэлектрический барьерный разряд на подобие разряда в пузыре, (i) радиочастотный микроволновый разряд (j) реактор электролизного разряда, (k) разряд, используемый Stalder и др., (l) контактный тлеющий разряд электролизного реактора, (m) разряд в капилляре, (n) разряд в диафрагме и (o) разряд на острие капилляра.

Разряд в газовом канале с жидкой стенкой между двумя металлическими электродами изучается Prusiazhnevych и др [59]. Установка состоит из двух трубок с вставленными металлическими электродами с потоком газа через обе трубки. Эти потоки газа смешиваются друг с другом и образуют стабильный газовый канал, который соединяет оба металлических электрода. Созданный разряд является дуговым разрядом, который охлаждается и стабилизируется за счет водной стенки. Напряжение горения находится в интервале 3.25–1.5 kV, что соответствует токам 100 - 400 мА. Подобная импульсная система дуга/искра, но без газового потока была исследована Takeda и др. [60].

Аокии др. [61] изучал радиочастотные разряды в пузырях аргона в диэлектрике подобном диэлектрику барьерного разряда, который покрывает металлический стержень и проволоку реактора(см. Рис.1.4g). Аналогичное исследование было сделано Nomma и соавт [62] (см. Рис.1.4h). Микроволновое возбуждение плазмы с и без внешнего источника пузыря исследовано Исияма и др. [63, 64] и командой Nomura [65-68] (см. Рис.1.4i).

Группа Татибана [69] исследовали явления разряда в пузырьках водорода, образовавшегося под водой с помощью электролиза на структурном электроде (см. Рис.1.4j). Пузырчатая система с импульсным электрическим разрядом, сгенерированным между металлическими сетками в пузырях, используется для разложения остатков взрывчатых веществ в воде.

### 1.3.3 Разряды в паровой фазе

Разряды, которые генерируются интенсивным нагревом и парообразованием за счет пред-разрядных токов (или электролиз) в жидкости на металлических электродах изучаются довольно интенсивно.

Плазменные образования на металлических электродах используется в качестве плазменного скальпеля в хирургии, которые работают на частоте 100 кГц переменного тока с пиковой амплитудой напряжения в несколько сотен вольт и ток нескольких сотен ампер и изучается Stalder и др и Woloszko и др [70] (см. Рис.1.4 k). В спектре оптического излучения, как правило, наблюдаются OH, H, O и атомные металлические линии (происходящие из ионов металла в жидкости). По мере того как ток (и напряжение) увеличивается, рассеивание мощности в непосредственной близости от активного электрода становится достаточно большим, чтобы выпарить жидкость. Разряд, как следствие, генерируется в паровом слое, и плазма покрывает металлический электрод. Оптическое излучение является наиболее интенсивным, когда электрод является катодом. Теоретические оценки толщины из парового слоя дают приблизительно 100 мкм.

Похожим разрядом является так называемый электролиз в контакте с тлеющим разрядом. Этот тип разряда уже был изучен много лет назад, так как, в принципе, он связан с обычным электролизом [71]. Постоянное напряжение порядка 0,5 кВ прикладывается через тонкий проволочный анод, находящийся в контакте с поверхностью воды, а катод вводится в воду, но отделяется от основной массы воды с помощью пористого стекла (см. Рис.1.4l). Вокруг анода образуется оболочка из паров, в котором генерируется тлеющий разряд[72].

Разряды в капиллярах и диафрагме(мембране) имеют одинаковый принцип работы, хотя никакие металлические электроды не участвуют в этом случае. Разрядная система состоит из двух резервуаров, заполненных проводящей жидкостью (как правило, водный раствор соли), разделенных диэлектрическим барьером. В этом барьере между двумя резервуарами делается канал. В зависимости от соотношения толщины диэлектрика и диаметра отверстия разряд называют капиллярным, или диафрагменным (см. Рис.1.4m и Рис.1.4n), соответственно). Приложение высокого напряжения к двум металлическим электродам внутри каждого резервуара вызывает ток проводимости в системе. Из-за возрастания плотности тока в капилляре/диафрагме в этой области происходит Джоулев нагрев и испарение жидкости. В этой области происходит образование плазмы. Плазма не находится в прямом контакте с металлическими электродами, а ток полностью переносится ионами через воду. Поскольку нет никакого прямого контакта с металлическими электродами, этот тип разряда иногда называют 'безэлектродным' разрядом.

Этот тип установки уже был изучен 100 лет назад в качестве прерывателей тока (ток блокируется из-за образования пузырьков пара в отверстии диэлектрика) [73], также существуют несколько фундаментальных исследований по физике этих разрядов. Причиной этого является образование сложной плазмы из-за сильных термических эффектов и сложной динамики пузырьков пара, которым сопутствуют процессы испарения и конденсации. Большая часть исследований по разрядам в диафрагме и капиллярах имеет дело с пространственно - усредненными характеристиками. Результаты разрядов в капиллярах и диафрагмах представлены в [29, 74-79] и [80-82], соответственно.

Kurahashi и др. [83] исследовали разряды постоянного тока в геометрии игла-пластина, где игла была вставлена в открытый конец капилляра (см. Рис.1.4o). Электролиз и испарение вызывают образование пузырьков на игольчатом электроде. Когда пузырь блокирует прохождение тока через капилляр, стримеры образуются между кончиком иглы и поверхности пузырька. Подобные разряды изучались Bruggeman и др. [84, 85], но однако, конец металлического электрода находился в отверстии капилляра и разряд в этом

случае генерируется в отверстии капилляра.

Максимов [86, 87] кроме обычного разряда в диафрагме, для которого образование пузырьков пара является необходимым условием, чтобы начать разряд под водой сообщил о некоторых общих чертах различных типов разрядов. В принципе, все они могут относиться к какой либо категории в соответствии с обсуждаемыми выше примерами.

Два типа разряда в пузырьках до сих пор не обсуждались: сонолюминесценция и взрывающийся проволочный разряд. Эти два вида плазмы являются термическими. Информацию можно в работах Vrenger и др [88] и Красик и др [89].

### 1.3.4 Общие характеристики

Разряды в пузырьках могут быть хаотическими и периодическими. За счет энергии выделенной в разряде пузырь расширяется после пробоя. Это снижает электрическое поле внутри пузырька, и разряд прекращается, когда прилипание электронов начинает доминировать над процессами ударной ионизации. Это вызывает уменьшение энергии до уровня ниже необходимого для поддержания длинного пузыря и пузырь сжимается, пока не произойдет новый электрический пробой. Это приводит к самостоятельной – импульсной плазме с периодом в несколько секунд. Первоначальное расширение пузыря из-за электрического пробоя происходит на временах нескольких миллисекунд[43]. Акишев и др. исследовали колебательное расширение пузырьков из-за плазмы в пузырьках воздуха в масштабе времени в секундах и, приписали этот процесс к испарению [55, 56]. Значительные колебания тока и размытые изображения указывают на плазменную и/ или пузырьчатую динамику на меньшем временном масштабе и согласуется с результатами [43].

После пробоя наблюдается контрагированный тлеющий разряд в пузырьках, в то время как пузырь расширяется за счет энергии выделенной в разряде. Плазма имеет отрицательную вольт-амперную характеристику (или отрицательную дифференциальную проводимость)[53, 55]. Когда внутренний диаметр капилляра меньше 1 мм, этот интенсивный плазменный режим совпадает с линейным переносом пузырьков в направлении катода. Это объясняется асимметричным нагревом благодаря плазме [40].

Для пузырьков с длиной значительно больше, чем диаметр капилляра, наблюдаются три различных режима в плазме в статических пузырьках с увеличением напряжения: (до пробоя) плазма типа стримера, плазма типа искры и нитевидного тлеющего разряда. Режим самостоятельно пульсирующего стримера происходит в статических пузырьках и не вызывает значительную динамику пузыря. В длинных пузырьках пара этот режим стримеро-подобной самопульсирующей плазмы напоминает

отрицательные стримеры. Времена нарастания импульсов тока составляет порядка 0,1-0,6 мкс и амплитуды тока порядка 200 мкА [43]. Световое излучение от пузырька в этом случае происходит из средней части пузыря. В случае воздушных пузырьков иногда наблюдается слоистая структура излучения [42]. Это наблюдается также в паровой фазе разрядов изученных Максимовым и др [87]. Это происходит из-за деформации пузыря и влияния неоднородности слоя жидкости между пузырьком и стенкой капилляров.

Большинство разрядов в пузырьках воздуха и пара (в капиллярах или вблизи диэлектрических поверхностей) расположены на границе пузырь-жидкость или пузырь-поверхность капилляра. [40, 43, 44, 52] и называются поверхностными разрядами. Оптический спектр излучения этих разрядов в пузырьках пара состоит из гидроксила, водорода, кислорода и натрия. Излучение натрия наиболее интенсивно на анодной стороне пузырька и имеет задержку 1 мс относительно излучения гидроксильного радикала. Эта задержка объясняется необходимым временем нагрева, для получения высоких температур, необходимых для введения натрия в паровую фазу [65]. Этот вывод подтверждается тем фактом, что задержка не наблюдается, когда капилляр имеет температуру выше 470-520 К и отсутствием интенсивного излучения натрия в пузырьках воздуха и в режиме предварительного пробоя в пузырьках пара.

Разряды в капиллярах, которые демонстрируют более хаотичную паровую фазу чем статические пузырьки, речь о которых шла выше, может существовать в двух режимах (возбуждение переменным током 50Гц). Первый режим характеризуется короткими импульсами разряда с длительностью до десятков микросекунд(вблизи порогового напряжения). С повышением напряжения переход на непрерывный режим происходит при длительностях до 5 мс.

Наблюдаются различные режимы разряда в диафрагме [90, 91]. Режим регулярных импульсов тока существует при определенном напряжении и диаметре канала. Для диаметра 1 мм или более регулярные импульсы тока не наблюдаются. Регулярный режим соответствует циклическому образованию пузыря, который препятствует току. В этом режиме излучение плазмы наблюдается по периметру отверстия диафрагмы (форма кольца). Из-за нагрева этих разрядов образуется пузырь размера отверстия, который блокирует ток. Разряды по периметру представляют собой суперпозицию разрядов в микропузырьках вблизи отверстия в стенке. Если приложенное напряжение увеличивается – плазма образуется в большом пузыре, закрывающем диафрагму. Falkovsky и Vozhko [92] получили результаты, которые позволяют предположить, что нет необходимости в полном заполнении диафрагмы водяным паром для получения пробоя при импульсном напряжении.

Спектры оптического излучения разрядов в пузырьках похожи на спектры импульсного стримерного разряда в растворах с низкой проводимостью и состоят из ОН-групп, Н, О и атомных линий аниона соли. Характерные времена гибели ОН, На и О измеряются для импульсного режима и находятся в диапазоне  $10 \text{ нс}^{-1}\text{мкс}$  [77]. Эти данные, получены путем усреднения сотни достаточно трудно воспроизводимых экспериментов. ОН имеет большее характерное время гибели, чем радикалы кислорода и водорода для этого вида разряда.

Махитов [86] выяснил, что действие разряда в диафрагме существенно не меняет кислотность раствора, как в случае для других типов подводных разрядов, которые он исследовал.

## **1.4 Микроволновая плазма в жидкостях и установки для ее генерации**

### **1.4.1 Методы получения плазмы**

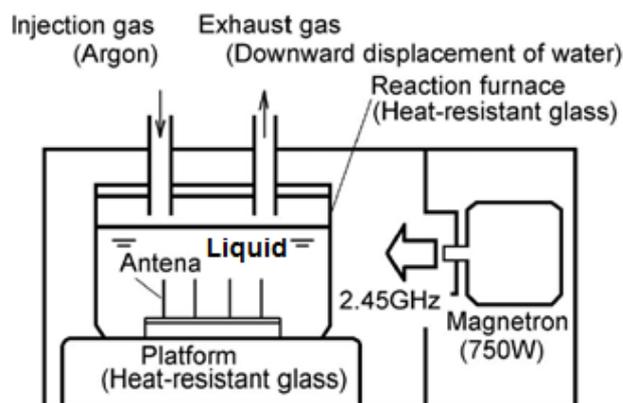
Общая схема организации микроволнового разряда в жидкостях не отличается от используемой для создания разряда в газовой фазе. Она подробно рассмотрена в [93] и состоит микроволнового генератора (как правило, используются магнетроны с частотой 2.45 ГГц и мощностью до нескольких киловатт в непрерывном или импульсном режимах), циркулятора (или вентиля) для защиты генератора от отраженной мощности, измерителя падающей и отраженной мощности, согласующего устройства, разрядного устройства, системы подачи газов и отбора пробы отходящих газов и системы откачки. Разряды в жидкостях создаются при давлениях от  $\sim 5 \text{ кПа}$  до атмосферного. Давление в плазме определяется давлением, обеспечиваемым системой откачки над поверхностью жидкости и отличается от него на давление столба жидкости над областью плазмы.

Основным узлом установки является устройство, позволяющее вводить СВЧ энергию в разрядную камеру и обеспечивающего локальные значения напряженности электромагнитного поля, достаточные для зажигания и поддержания разряда в жидкости. Для этого используются различные антенные системы. Как правило, это штыревые или щелевые антенны. Сразу нужно отметить, что плазма создается не в жидкости, а в газовом пузыре (или у его поверхности), созданном тем, или иным способом в объеме жидкости. Существует несколько способов образования пузырей. Прежде всего, это испарение жидкости в окрестности антенны из-за нагрева антенны и жидкости СВЧ полем. Пузыри могут создаваться искусственно барботированием дополнительных газов, или использованием акустических колебаний.

### 1.4.1.а) Генерация плазмы с использованием штыревых антенн

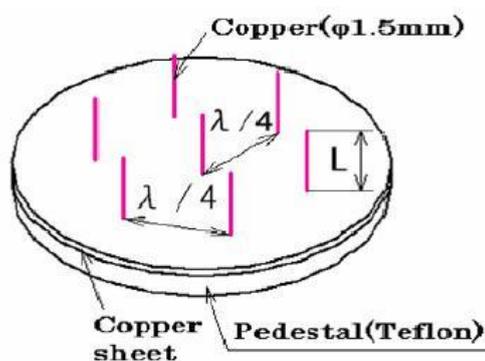
Простейшая система для генерации микроволновой плазмы в жидкостях может быть реализована с помощью штыревой антенны помещенной на металлическое основание. Длина антенны должна быть равна четверти длины волны излучения жидкости ( $\lambda = c/f\sqrt{\epsilon}$ , где  $c$  – скорость света в вакууме,  $f$  – частота,  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная жидкости). Для неполярных жидких углеводородов  $\epsilon \sim 2.0$ , поэтому длина антенны  $\sim 2$  см. Это означает, что длина антенны практически одна и та же для всех таких углеводородов. Кроме того, тангенс потерь у неполярных углеводородов  $\sim 10^{-4}$  и потери микроволновой энергии на нагрев жидкости малы. Поэтому энергия к антенне может подводиться через толщу жидкости. Здесь же нужно отметить, что неполярные углеводороды прозрачны в видимом диапазоне длин волн, что важно для проведения спектрально-оптических измерений. К сожалению, в процессе горения разряда в жидкости часто появляются твердые частицы. Что, естественно, уменьшает ее прозрачность. У полярных жидкостей тангенс потерь больше, а диэлектрические параметры зависят от температуры. Толщина антенны 1-2 мм. Поскольку напряженность микроволнового поля у антенны растет при уменьшении ее диаметра, с уменьшением диаметра уменьшается мощность, необходимая для возникновения разряда.

Этот метод реализован, например, в [94, 95, 96, 97]. На Рис.1.5 изображена экспериментальная установка. Кроме трубопроводов используемых для отвода газов, которые установлены на верхушке установки, этот реактор имеет почти такую же конструкцию как коммерчески доступная СВЧ печь. Магнетрон, который находится на правой стороне установки, излучает внутрь реактора СВЧ волны 2,45ГГц. Эти микроволны принимаются антеннами, расположенными в реакторном сосуде, плазма генерируется на кончике антенны. Для того, чтобы избежать поглощения СВЧ энергии элементами внутри реактора, такими как реакторный сосуд, реакторная платформа и трубопровод - они выполнены с использованием термостойкого газа и силиконовой резины. Энергия потребляемая реактором когда установка работает составила 1260 Вт из которых 750 Вт - мощность СВЧ.



**Рис.1.5 Реактор на базе микроволновой печи со штыревыми антеннами [18].**

Схематически принимаемая антенна изображена на рисунке 1.6. 7 антенн расположены на медном листе. Один медный стержень имеет диаметр 1,5 мм и расположен в центре медной пластины и 6 антенн расположены на равном расстоянии перпендикулярно по кругу окружности, это расстояние равно  $\lambda/4$  длине волны проходящей через жидкости. Длина антенны 21 мм, которая является  $\lambda/4$  длины СВЧ волны с учетом диэлектрической константы в жидкости (н-додекан 2,01), таким образом, электрическое поле должно быть самым сильным на верхушке электрода. Антенный узел установлен на тefлоновой основе, таким образом, реакторный сосуд не будет поврежден за счет нагрева во время генерации плазмы.



**Рис.1.6 Медная пластина с антеннами**

Когда кончик электрода находится в жидкости, плазма генерируется внутри пузырей внутри жидкости, однако, поскольку поверхность жидкости может опускаться по мере того как жидкость разлагается, электрод начинает выступать над поверхностью жидкости и плазма генерируется в газовой фазе над поверхностью жидкости. Следовательно эксперимент проводится с электродом полностью погруженным в жидкость. В этой же системе можно организовать появление газового пузыря искусственно при подаче газа через канал в антенне [95, 96, 97] (Рис.1.5). Возможность использования антенны для возбуждения разряда в форме разорванного кольца описана в

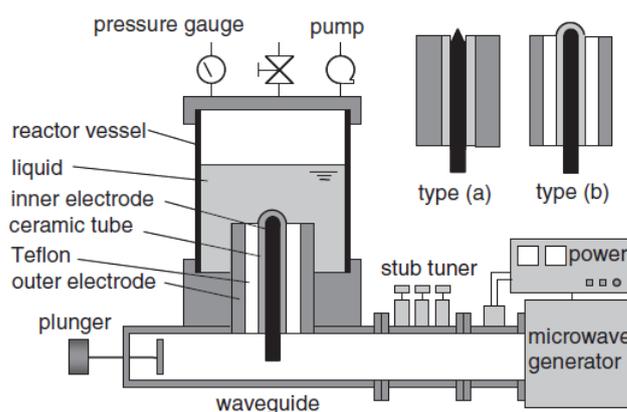
[98]. Кроме того, при разложении углеводорода в объеме жидкости появляются углеродсодержащие твердые частицы, и среда становится поглощающей микроволновую энергию. Это приводит к погасанию разряда. К недостаткам системы может быть отнесено то, что разряд горит на конце антенны и происходит ее эрозия и деформация. Это приводит к разрушению антенны, изменению ее длины и формы, а также к загрязнению объема продуктами эрозии. Однако если требуется в процессе плазмохимических процессов нужно получить твердую фазу, легированную металлами, что легко сделать подбором материала антенны.

Моделирование электродинамика разрядной системы с тремя магнетронами проведено в [95, 96].

Полученный газ собирается с использованием метода водяного замещения для газа вышедшего из трубки, соединенной с реакторным сосудом.

#### 1.4.1.6) Генерация плазмы с использованием коаксиально-волноводных переходов

Устройства этого типа отличаются от предыдущего тем, что энергия к антенне подводится не через толщу диэлектрика, а с помощью коаксиальной линии. Разряд зажигается в окрестности центрального проводника линии, который выходит за пределы подводящей линии и является микроволновой антенной. Свойства такой антенны и эффективность передачи энергии зависит от диэлектрических характеристик жидкости. Такая система аналогична устройствам, известным как микроволновые плазменные горелки с той разницей, что энергия вводится не в газовую среду, а в жидкость. Пример такой системы показан на Рис. 1.7.

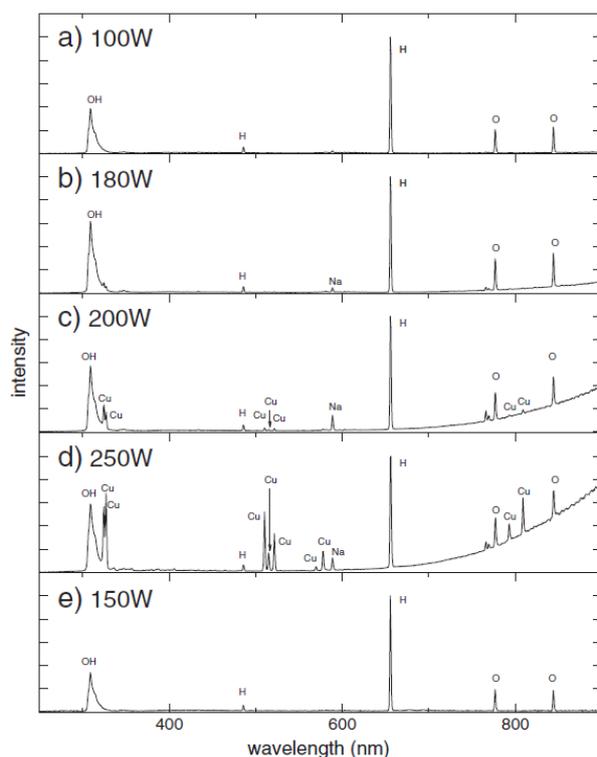


**Рис. 1.7** Экспериментальная установка по получению микроволнового разряда в жидкостях на основе коаксиальной линии, а также примеры центральных электродов.

Она состоит из реакционного объема, как правило, изготовленного из металла, узла ввода антенны, системы подачи газов и откачки. Поскольку микроволновые генераторы

обычно имеют волноводный выход, то в устройство входят волноводно-коаксиальные переходы разных конструкций. В такой схеме генерации плазмы возникает вопрос о месте зажигания разряда на антенне. Эта проблема исследована в [96]. Показано, что в жидкостях с малыми потерями (например, неполярные углеводороды) разряд при любой длине антенны всегда зажигается на конце антенны. В жидкостях с большими потерями (например, вода) разряд независимо от длины электрода зажигается в месте ввода антенны в камеру, поскольку из-за поглощения энергия не доходит до конца антенны. Кроме того, в месте ввода антенны происходит разогрев жидкости, ее испарение, образование газового пузыря и зажигание разряда. В этой же работе рассмотрена зависимость мощности зажигания разряда от формы и длины антенны.

При горении разряда, как и в случае возбуждения штыревой антенной, происходит эрозия электрода и загрязнение объема. Эта проблема может быть легко решена покрытием антенны высокотемпературным диэлектриком [100]. На Рис. 1.8 показаны спектры излучения разряда в воде при давлении 10 кПа и разных мощностях и использовании медного центрального проводника. Видно, что наряду с линиями и полосами, характерными для плазмы воды, при увеличении мощности появляются линии меди. При увеличении мощности растет температура поверхности электрода (от 600<sup>0</sup>С (а) до 900<sup>0</sup>С (d)). Длинноволновый континуум в спектре связан с нагревом антенны. Покрытие ее оксидом алюминия ведет к исчезновению линий меди (Рис.1.8е). При больших мощностях начинает разрушаться тефлоновый изолятор коаксиальной линии. Здесь же показано, что при осаждении пленок аморфного углерода в этаноле в системе с покрытым электродом в пленке не наблюдается следов меди, в отличие от случая непокрытого электрода. Уменьшить эрозию электрода можно использованием тугоплавких металлов, например, вольфрама, как это сделано в [101].



**Рис.1.8** Спектры излучения разряда в воде при давлении 10 кПа [14]: а, b, с, d - металлический электрод (тип «а» на рис.2), е – покрытый электрод (тип «b» на рис.2)

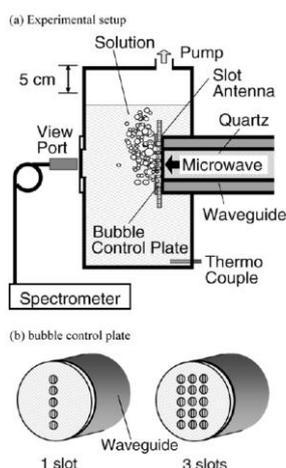
В [10, 17] проведено моделирование электродинамики таких разрядных систем.

#### **1.4.1.в) Генерация плазмы использованием щелевых антенн**

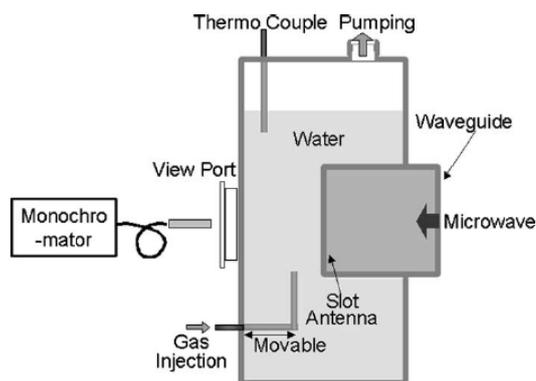
Недостатка, связанного с распылением антенны лишены системы, в которых для создания плазмы используются щелевые антенны [102-104]. Заметим, что в случае присутствия этого эффекта, они могут быть защищены диэлектриком. Антенна в [103] представляла собой щель в металлической пластине длиной 56 мм и шириной 1 мм. Устройство этого типа показано на Рис. 1.9. Вблизи щелевых антенн жидкость нагревается, испаряется и в образованных пузырьках генерируется плазма. Важно отметить, что одновременно образуется много пузырей. Плазма создавалась в воде с примесями при давлении ~ 5 кПа (давление паров насыщения воды) в импульсном режиме при пиковой мощности < 3 кВт. Оказалось, что образование пузырей у антенны приводят к нестабильной работе устройства и к уменьшению эффективности передачи энергии в разряд. Моделирование и эксперименты показали, что устранить это может введение элемента для управления образованием пузырей, который представляет собой кварцевую пластину с отверстиями, помещаемую вплотную к антенне (Рис.1.8. b). Для увеличения эффективности устройства может использоваться несколько щелевых антенн. Эффективность примененных приемов (введение пластины для управления пузырями,

использование трех щелей) продемонстрирована на примере разложения метиленовой сини: использование пластины увеличивает эффективность разложения метиленовой сини на порядок, а использование трех щелей - в 20 раз. При давлении, большем давления паров насыщения газопыри не образовывались и разряд не мог быть инициирован. При искусственном создании пузырей у антенны с помощью введения газов (аргон, гелий, воздух) в области дна реактора разряд мог быть зажжен при давлениях вплоть до атмосферного [102] (Рис. 1.10).

В [105] исследовано влияние на согласование реактора с водой и микроволнового генератора (изменение коэффициента стоячей волны напряженности) таких характеристик, как рН раствора, давление, проводимость воды, температура воды, размеры пузырей над внутренним электродом. В частности показано, что, из-за температурной зависимости диэлектрических характеристик воды согласование сильно зависит от температуры.



**Рис.1.9 Генерация плазмы в жидкости с помощью щелевых антенн [103]**

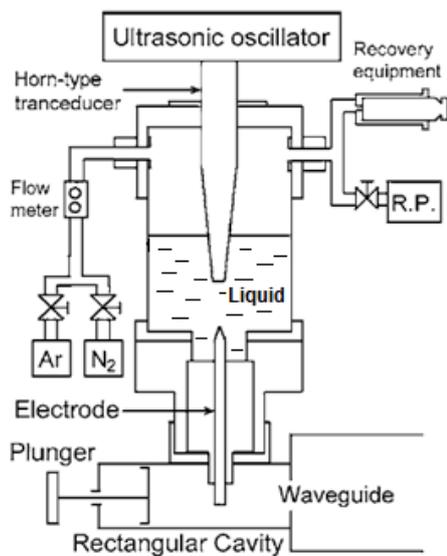


**Рис.1.10 Генерация плазмы в жидкости при искусственном создании пузырей [102]**

#### **1.4.1.г) Генерация плазмы в жидкости при одновременном воздействии акустических волн и волн микроволнового диапазона**

В этом случае акустические колебания (использовались колебания с частотой 24.5 кГц, 10-30 Вт) являются источником получения пузырей в жидкости, в которой при воздействии микроволнового излучения (2.45 ГГц, 50-200 Вт) создается плазма. Авторы назвали ее «соноплазма» и она, в отличие от «сонолюминисценции» дает постоянное во времени излучение, которое вызвано поглощением микроволновой энергии, а не энергией, выделяющейся при коллапсе пузырей. «Сонолюминисценция» характеризуется всплесками излучения во время схлопывания пузырей. Облако пузырей создается у конца

ультразвуковой антенны. В нижней части камеры с помощью антенны/электрода вводятся микроволновое излучение. подбором длины коаксиальной линии обеспечиваются условия достижения максимальной напряженности поля на конце центрального проводника линии. Схема установки показана на Рис.1.11. Если после зажигания разряда выключить источник ультразвука, разряд продолжает существовать до выключения микроволнового источника. Область над поверхностью жидкости промывается дополнительными газами. Давление в этой полости 1-100 гПа.



**Рис.1.11 Генерация плазмы в жидкости с помощью воздействия акустических волн и волн микроволнового диапазона [106]**

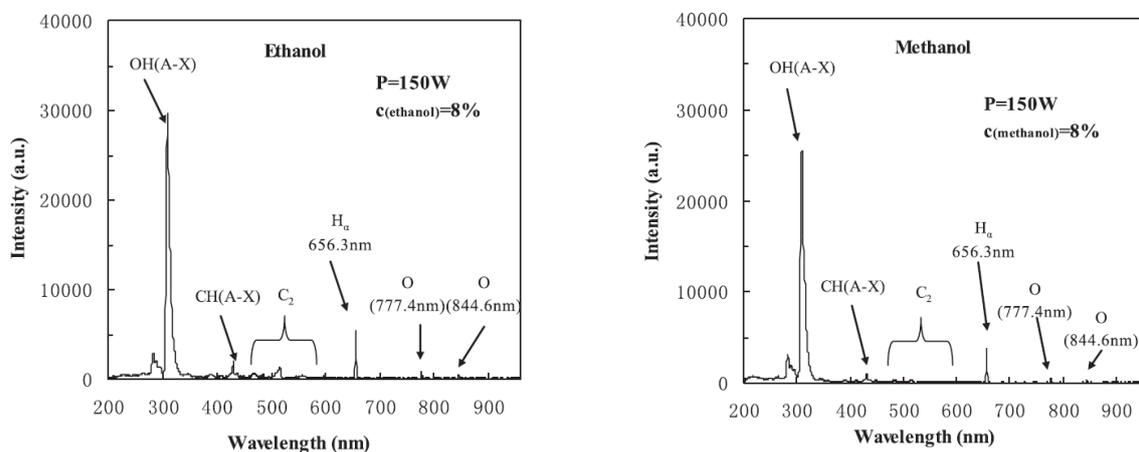
#### 1.4.2 Параметры плазмы

Плазма в газовых пузырях в жидкостях является чрезвычайно трудным объектом для исследования. Фактически единственным экспериментальным методом получения информации о плазме является эмиссионная спектроскопия. Для интерпретации результатов спектральных измерений требуется привлечение тех или иных теоретических подходов, для построения которых пока мало данных. Поэтому экспериментальные сведения о параметрах плазмы крайне ограничены и, в основном, имеется феноменологическая информация об излучающих частицах плазмы. Исследуются также газофазные (например, состав отходящих газов) и твердые продукты (состав, структура) плазмохимических реакций.

В [96, 97] исследованы спектры излучения разряда в жидком *n*-гептане, изооктане, декане, гексадекане при возбуждении разряда штыревой антенной при мощности 500 Вт и атмосферным давлением над поверхностью жидкости. В [107, 108] на основе двумерного моделирования микроволнового разряда в жидком *n*-гептане при атмосферном давлении

было показано, что процессы, инициируемые электронным ударом (диссоциация, возбуждение) играют роль только на временах порядка  $10^{-3}$  с. При больших временах преобладают термические процессы. Поскольку спектры регистрировались с задержкой относительно момента зажигания разряда и с большим усреднением по времени, начальный момент времени практически не дает вклад в регистрируемый спектр. Расчеты показали также, что плазма неоднородна и газовая температура на поверхности пузыря ограничивается температурой испарения жидкости.

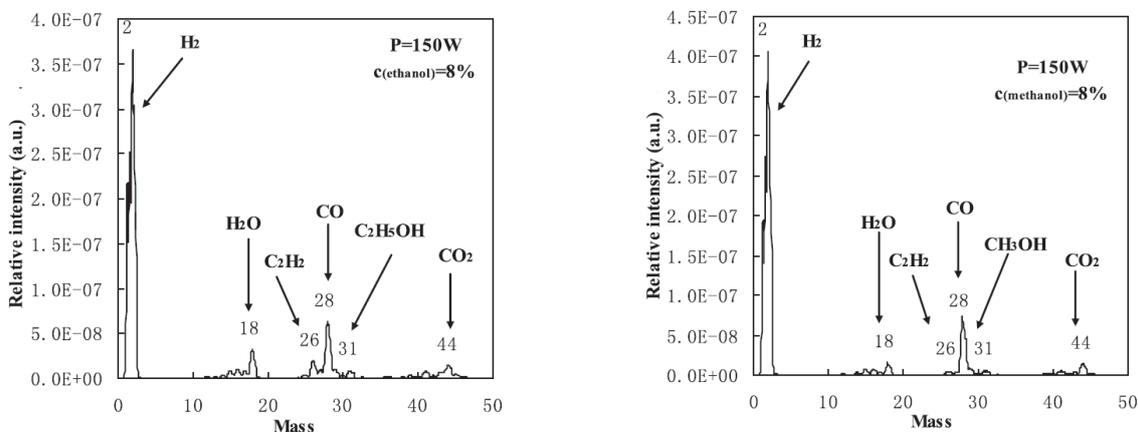
В [23] приведены спектры излучения плазмы в растворах этанола и метанола при давлении 3кПа (Рис. 1.12), а также масс-спектры отходящих газов (Рис. 1.13). Видно, что кроме линий и полос, соответствующих продуктам плазмы в воде, спектры содержат полосы Свана  $C_2$  и  $CH$ . Масс-спектры кроме продуктов плазмохимических реакций содержат молекулы испаренного этанола и метанола и воды.



a

b

**Рис. 1.12 Спектры излучения разряда в растворах этанола (a) и метанола (b) при давлении 3 кПа [101].**

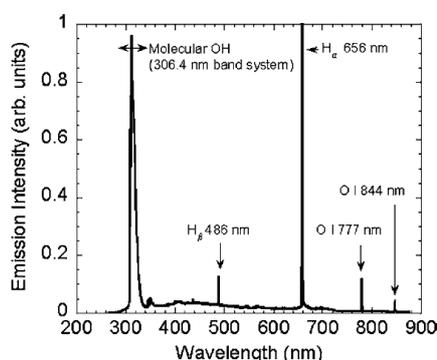


a

b

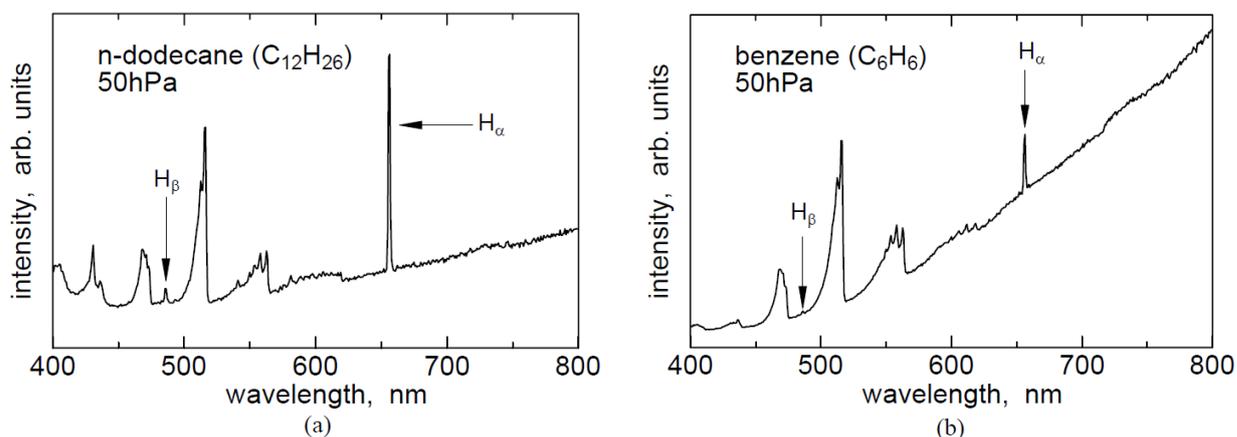
**Рис. 1.13 Масс-спектры газофазных продуктов разряда в растворах этанола (a) и метанола (b) при давлении 3 кПа [101].**

В [102] приведены спектры излучения разряда в воде при давлении 5 кПа и импульсной мощности 700 Вт (Рис. 1.14). При больших давлениях необходимо введение дополнительного газа, создающего пузыри у антенны. Использовались аргон, гелий и воздух с расходом 7.0 л/мин при нормальной температуре и давлении. В случае аргона в спектре появлялись линии излучения аргона, а в случае гелия линии излучения гелия не наблюдались, что связывается с высоким потенциалом возбуждения излучающих состояний гелия. При использовании воздуха наблюдались интенсивные полосы второй положительной системы азота (337, 358, 381, 406, 434 нм), а полоса при 317 нм переналагалась с полосой излучения радикала ОН. Полосы излучения первой положительной системы азота и атомарные линии азота не наблюдались.



**Рис. 1.14 Спектр излучения плазмы в воде при давлении 5 кПа и импульсной мощности 700 Вт [102]**

В [109, 106, 110] исследованы спектры излучения плазмы в жидком н-додекане, полученной при одновременном воздействии ультразвуковых волн и микроволнового излучения при давлении 1-20 гПа. Спектры содержат линии  $H_{\alpha}$  и  $H_{\beta}$ , а также полосы излучения Свана. Кроме того, спектры содержат широкополосный континуум, причем он более выражен в случае бензола по сравнению с н-додеканом (Рис. 1.15). Авторы связывают его с излучением образовавшихся углеродсодержащих твердых частиц [110]. По отношению интенсивностей излучения линий  $H_{\alpha}$  и  $H_{\beta}$  определена температура возбуждения, которая отождествляется с температурой электронов и температурой газа (авторы предполагают, что плазма равновесная). Она оказалась  $\sim 5000$  К, и не зависит от интенсивности ультразвука и давления. При отключении ультразвука после зажигания плазмы температура не меняется, но интенсивности излучения линий и полос уменьшаются. В [111] проведено моделирование поведения одиночного пузыря в поле акустической волны с учетом поглощения энергии электромагнитного поля и определено изменение температуры и давления внутри пузыря во времени при разных уровнях поглощения энергии микроволнового поля.



**Рис. 1.15** Спектры излучения «соноплазмы» в н-додекане (а) и бензоле при давлении 50гПа (b)

Проведено сравнение характеристик плазмы ВЧ (27.13 МГц) и микроволнового (2.45 ГГц) разрядов в воде при давлениях 10-101.3 кПа. Разряды в обоих случаях возбуждались конце вольфрамовой антенны, у которой не изолированной частью был ее торец. Исследованы спектры излучения разряда. Они содержат линии  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ , O и полосы OH. По относительной интенсивности линий излучения  $H_{\alpha}$  и  $H_{\beta}$  определена температура возбуждения (авторы считают ее равной температуре электронов). В микроволновом разряде она изменяется в пределах 4000-3000 К, а в ВЧ разряде 5000-4000 К при увеличении давления в указанном диапазоне. При увеличении давления и мощности спектр содержит континуум, связываемый с тепловым излучением электрода. По полуширине излучения линии  $H_{\beta}$  определена концентрация электронов при давлении 60 кПа. Не обнаружено значительных различий в концентрациях электронов и они  $\sim 6 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Вращательная температура OH определялась по излучению полосы АΣ-ХП (00) при давлениях 60 (3000 К) и 101.3 кПа (3200 К) в ВЧ разряде.

Как уже отмечалось, имеющиеся экспериментальные данные о физических явлениях в микроволновой плазме в жидкостях носят, в основном феноменологический характер. Дополнительную информацию о параметрах плазмы может дать моделирование.

Например, в [112] рассмотрена модельная задача о сферической плазме с размерами, генерируемой в электромагнитном поле (2.45 ГГц) в воде. Шар считается неподвижным относительно жидкости и размеры меньше длины волны электромагнитного поля. Проанализировано два случая, когда размер шара много меньше и больше глубина скин-слоя. Для каждого случая записаны самосогласованные системы уравнений.

В первом случае поле считается однородным по радиусу, учтены уравнения баланса энергии с учетом теплопроводности тяжелой компоненты и электронного газа, уравнение баланса числа электронов с учетом амбиполярной диффузии, однократной

ионизации и излучательной рекомбинации. Плазма считается квазинейтральной. Система дополнена граничными условиями в центре шара (производные температуры электронов, газовой температуры и концентрации электронов равны нулю) и на границе жидкости (концентрация электронов и градиент температуры электронов равны нулю, а температура газа равна температуре кипения воды). Введено дополнительное условие стационарности - условие баланса тепла на границе, из которого находился радиус плазмы для каждого значения напряженности электрического поля. Показано, что в этом случае плазма неравновесная и температура электронов больше температур тяжелой компоненты, причем это различие уменьшается при увеличении диаметра шара.

Во втором случае плазма считается равновесной. В модели использованы уравнения Максвелла в квазистатическом приближении, уравнение баланса энергии, степень ионизации рассчитывалась по формуле Саха. Система дополнена граничными условиями (нулевые градиенты температуры и поля в центре, температура газа на границе равна температуре кипения воды, а поле равно заданному). Использовано дополнительное условие стационарности - условие баланса тепла на границе, из которого находился радиус плазмы для каждого значения напряженности электрического поля. Показано, что плазма имеет изотермическое ядро и энергия поля поглощается в тонкой области вблизи центра сферы.

В [113] рассмотрено моделирование плазменных образований в потоке воды.

В [103, 114, 115] двумерная осесимметричная нестационарная модель использована для описания процесса образования пузыря и плазмы в микроволновом разряде в жидком *n*-гептане при коаксиальном вводе энергии в реактор при атмосферном давлении. Самосогласованная модель включала в себя 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», балансное уравнение для концентрации электронов и брутто уравнение для термического разложения *n*-гептана. Использовалось приближение квазинейтральной плазмы. Расчеты позволили проследить эволюцию развития разряда. В начальный момент внутри каверны на антенне задан небольшой пузырек перегретого газа. Сценарий дальнейшего процесса сильно зависит от падающей СВЧ мощности. Возможны режимы, когда пузырек пропадает, раздувается и остается на месте, или переходит в столб перегретого пара. В небольшом промежуточном диапазоне мощностей возможен режим периодического образования пузырей и их дальнейшего всплывания. Плазма горит только в непосредственной близости к центральному электроду. При

всплывании пузыря плазма внутри него отсутствует, поскольку напряженность поля резко уменьшается по мере удаления от антенны. Температура в области вблизи центрального электрода, обусловленная поглощением СВЧ-энергии в плазме и эндотермичной реакцией разложения гептана, составляет примерно 1300 К, что согласуется с экспериментальными данными [95]. По мере всплывания пузырь очень быстро остывает за счет испарения кипящей жидкости внутрь пузыря, и его температура становится примерно равной температуре кипения. Как уже отмечалось, электронный удар определяет кинетику процессов только на начальном этапе развития разряда. Максимальные значения концентрации электронов  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

В [108] описаны результаты двумерного моделирования микроволновой (2.45 ГГц) плазмы в 7 сферических областях в аргоне при атмосферном давлении, помещенных в жидкую среду с диэлектрической проницаемостью  $\sim 3$ , которая может быть интерпретирована как углеводородное топливо. Нестационарная модель включает жидкостные уравнения для плазмы и нейтральных частиц, уравнения Максвелла, уравнение баланса энергии электронов, уравнение Пуассона. Диаметр каждой сферической области 2 мм. При расчете кинетики плазмы учитывались ионы  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}^{2+}$ , атомы в основном и возбужденном состояниях, а также димер  $\text{Ar}_2^*$ . Никаких углеводородных частиц не учитывалось. Сферические области считались неподвижными относительно жидкости. Показано, что высокие концентрации плотности плазмы метастабильных атомов аргона ( $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) достигаются у границы «плазма-жидкость». Этот факт может оказаться важным при организации технологических процессов риформинга углеводородных топлив.

В [116] на основе моделирования сделан вывод о том, что, по сравнению с возбуждением плазмы в жидкостях высоковольтными импульсами, использование микроволн требует меньше энергии и, в то же время позволяет создавать более однородную и более плотную плазму с большей концентрацией активных частиц.

### **1.4.3 Микроволновая плазма в жидких углеводородах**

В [94] в системе со штыревой антенной исследовались газофазные продукты воздействия плазмы в жидком н-додекане при мощности магнетрона 750 Вт и атмосферном давлении над поверхностью жидкости. Показано, что в отходящих газах содержится водород (74 %, скорость образования 26 мл/с), метан (2 %), этилен (2 %), ацетилен (20 %). Сделаны оценки энергозатрат на образование 1 моля водорода – 640 кДж/моль. На основе анализа энтальпий образования продуктов сделан вывод, что большие затраты энергии связаны с образованием ацетилена. При разложении образуется

большое количество графитовой фазы (скорость образования 4 мг/с), которая частично остается в жидкости, частично уносится с отходящими газами.

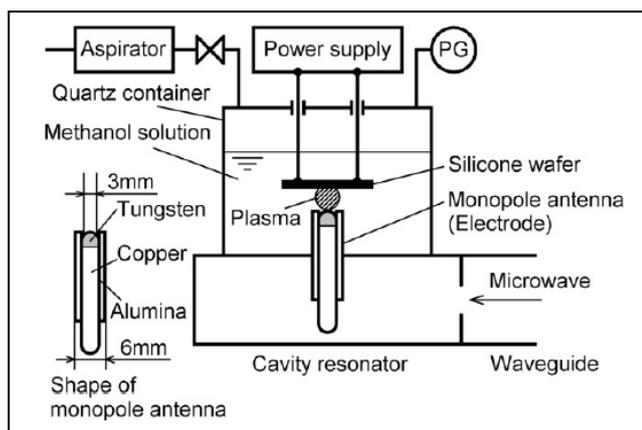
В [95] в системе со штыревой антенной в разряде в жидком *n*-гептане при мощности 500 Вт и атмосферном давлении над поверхностью жидкости установлено, что в разряде образуются углеродсодержащие частицы графеноподобной структуры нанометрового диапазона размеров, а в жидком *n*-гептане появляются полициклические ароматические углеводороды. Твердый продукт содержит атомы меди, что объясняется эрозией медной антенны в плазме.

В [101] рассмотрена возможность использования системы с коаксиальным вводом энергии для получения водорода из растворов этанола и метанола при давлении над поверхностью жидкости 3 кПа и мощностях 75-150 Вт. Исследована зависимость полного потока газов и водорода, а также содержания водорода в газовой смеси от микроволновой мощности, концентрации спиртов в растворе. Показано, что энергетическая эффективность получения водорода в растворах этанола выше, чем в растворах метанола при одинаковых их концентрациях. Проведено сравнение характеристик процесса получения разными плазменными методами и показано, что рассмотренный процесс эффективен. Недостатком его является то, что проводится при пониженных давлениях, что ограничивает его технологические возможности.

В [101] недостаток коаксиальной системы, связанный с эрозией центрального проводника коаксиальной линии в плазме, применен для получения наночастиц цинка и оксида цинка при использовании цинкового электрода. Разряд зажигался при давлении 20 кПа и микроволновой мощности 200 Вт. В отличие от конструкции, приведенной на рис. 1.2, на расстоянии 1 мм от центрального электрода коаксиальной линии помещался латунный диск, на котором со стороны электрода помещался цинковый диск. Показано, что этот диск имеет определяющую роль в образовании наночастиц. Разряд зажигался в пространстве между электродом и диском. При зажигании разряда в этаноле образовывались цинковые наночастицы с размерами 1-200 нм. Частицы имели круглую форму, гексагональную, четырехугольную, а также форму гексагональных цилиндров. Скорость образования частиц 3.3 г/ч, энергозатраты 267 Дж/мг. Замена этанола на метанол не привела к изменению результатов. В разряде в воде образуются нанопорошки, состоящие из цинка и оксида цинка. В разряде в *n*-додекане наночастиц не получено.

В [117] описано получение платиновых наночастиц с платиновым электроном в воде, а также серебряных наночастиц при использовании вольфрамового электрода и раствора нитрата серебра.

В [118] описаны результаты по осаждению алмазов в установке с коаксиальным вводом энергии в смеси этанола и метанола (90 мл метанола и 10 мл этанола, что соответствует соотношению атомов С, Н, О по диаграмме Бахмана (Bachmann)) при давлении 40 или 60 кПа на нагреваемой кремниевой подложке (температура 800 °С и 670 °С) (Рис. 1.16). При давлении 60 кПа и температуре подложки 670°С достигнута скорость осаждения алмазов порядка 100 мкм/ч, что соответствует скорости осаждения алмазов при давлениях, порядка атмосферного.



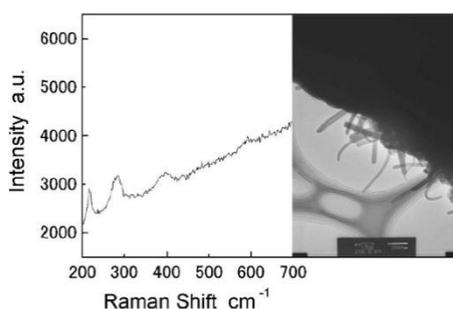
**Рис. 1.16** Схема экспериментальной установки по осаждению алмазов [118]

В [109] исследованы продукты, образованные в плазме в жидком н-додекане, а в [106] н-додекане, бензоле, масле для жарки, машинном масле и отходах этих масел, полученной при одновременном воздействии ультразвуковых волн и микроволнового излучения при давлении 1-20 гПа. При использовании н-додекана на подложке осаждалась пленка аморфного углерода с твердостью по Викерсу 1800, что позволило ее категорировать как «алмазоподобный углерод». Скорость роста пленки ~ 150 мкм/мин, что примерно на 4 порядка выше, чем в газофазных плазменных процессах. Основным газофазным продуктом в н-додекане, бензоле, масле для жарки, машинном масле и отходах этих масел является водород (70-80 % общего количества газов). Общий выход газов составляет ~ 7 мл/с. При использовании более летучего бензола отходящие газы содержат его пары. Отходящие газы в малых количествах содержат метан и этилен.

Была сделана попытка синтезировать углеродные нанотрубки с помощью плазмы в жидкости, где жидкость выступает в качестве химического реактора. Бензол был использован в качестве органического растворителя. Использование мелкого порошка катализатора имеет важное значение для роста углеродных нанотрубок. В качестве катализатора были использованы Fe-модифицированный цеолитный порошок и ферроцен. Один грамм Fe-модифицированного порошка цеолита и 0,088 г ферроцена смешивали в 100 мл бензола.

После перемешивания цеолита и ферроцена в бензольном растворителе, приготовленный раствор в течение 10 мин при атмосферном давлении облучают микроволнами 2,45 ГГц и 200 Вт. После того, как плазма зажигается образуется черный дымчатый материал – сажа.

На Рис. 1.17 показана фотография образовавшегося черного дымчатого продукта, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) и спектр комбинационного рассеяния света (Raman). Углеродные нанотрубки отчетливо обнаружены на поверхности цеолита. Пики (режим радиального дыхания) углеродных нанотрубок ( $150\text{D}300\text{ cm}^{-1}$ ) могут быть распознаны в спектре таким образом, что черный



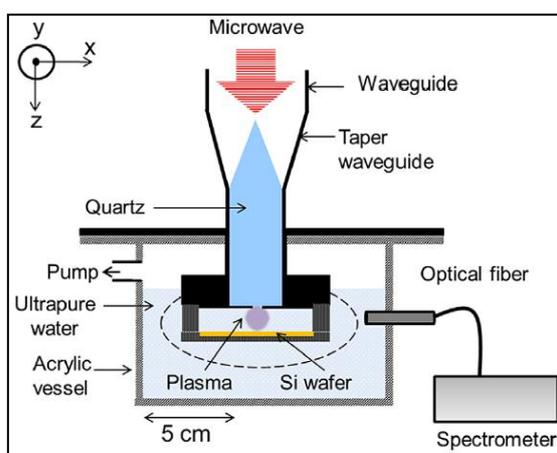
**Рис. 1.17 Фотография черного дымчатого продукта с помощью ПЭМ**

дымчатый продукт является углеродными нанотрубками. Это первый случай, когда углеродные нанотрубки были синтезированы микроволновой плазмой в жидкости, поскольку ранее УНТ были синтезированы только плазмохимическим осаждением из пара.

#### **1.4.4 Области применения микроволновой плазмы в жидкостях**

В последнее время, возрастание экологических вопросов побудило развитие исследований в области новых технологий для очистки сточных вод от фабрик, госпиталей и т.п. В целом очистная технология воды была разработана с использованием озона, потому что озон является эффективным химическим компонентом для обработки воды из-за высокого окислительного потенциала без ущерба окружающей среды. На сегодняшний день, передовые технологии очистки воды изобретаются для того, чтобы разлагать термостабильные органические материалы с использованием техники получения плазмы в жидкости, потому что плазма может произвести различные активные компоненты такие как озон с кислородным пузырьрением (пробулькиванием) и гидроксильный радикал  $\text{OH}^\cdot$  в парах воды, которые могут быть использованы для разложения органики в сточных водах такой как трихлорэтилен, красители, феноксиуксусные кислоты гербициды и т.п.

Для иллюстрации химической активности плазмы по удалению загрязнений в воде в системе со щелевой антенной в [102] приведены результаты исследования разложения метиленовой сини и трихлорэтилена в водных растворах при давлениях от 5 до 11 кПа. Полученные результаты для метиленовой сини при давлениях от 5 до 11 кПа сопоставлены с результатами решения этой задачи в дуговой плазме и плазме ВЧ разряда и сделан вывод, что при сопоставимых энергозатратах в исследованной системе процесс идет в несколько раз быстрее. В случае исследование удаления летучего загрязнителя трихлорэтилена проведено три серии опытов: опыт с откачкой без плазмы, опыт с плазмой, а также опыт с плазмой при образовании пузырей подачей кислорода. Опыты проводились при давлении 5 кПа. Показана эффективность плазменной очистки. Кислород усиливает этот процесс особенно на начальном этапе.



**Рис. 1.18** Схема экспериментальной установки для удаления фоторезиста

В [104] описана экспериментальная установка со щелевой антенной, разработанная для удаления фоторезиста в плазме в жидкости и приведены первые результаты. Установка показана на Рис. 1.18. камера из акриловой смолы заполнена сверхчистой водой, давление в камере  $\sim 7$  кПа. Энергия от импульсного микроволнового генератора (пиковая мощность  $< 2$  кВт) поступала в реактор через щелевую антенну (длина 56 мм, ширина 0.5 мм). Расстояние между щелевой антенной и пластиной фоторезиста изменялось от 2 до 4 мм. Для исследования использовались разные типы фоторезиста, нанесенного на кремниевую подложку. В спектрах излучения разряда наблюдались полосы ОН, атомарные линии  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ , О. Показано, что скорость удаления фоторезиста достигает 1 мкм/мин. Отмечена роль радикала ОН в травлении.

Таким образом, выше был представлен аналитический обзор – первая часть рассказывает про системы плазмы в жидкостях, характеристиках плазмы, источники плазмы; вторая часть рассказывает об уже существующих установках.

## 1.5 Выводы и постановка задачи исследования

Из приведенных данных в обзоре литературы следует, что плазмохимические процессы в жидкости представляют большой интерес, как для науки, так и для промышленности в целом. Имеется огромное количество работ, в которых исследуются физические параметры плазмы, методы управления и возможные конструкции для проведения тех или иных целевых процессов. Для каждого процесса, каждой конструкции реактора используется свой тип разряда, который удовлетворяет необходимым условиям.

СВЧ- разряды известны давно, но работ по СВЧ разрядам в диэлектрических жидкостях совсем мало, большая часть работ принадлежит японским исследователям, которые уже имеют даже ряд демонстрационных установок для получения топливного газа, нанопорошков, осаждения алмазов и т.д.

Таким образом, малое количество информация об этом типе разряде, и возможных путях его применения определили цель исследования - определение возможных путей использования разряда в широком спектре жидких углеводородов на основе комплексного исследования жидких, газофазных и твердых продуктов плазмохимических реакций и исследования физических параметров плазмы.

## ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК, МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ, СПОСОБОВ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В экспериментах использовались установки двух типов: установка резонансного типа и установка коаксиального типа.

### 2.1 Описание установки резонансного типа

Экспериментальная установка изображена на рис. 2.1. Она состоит из металлической камеры, соединенной с 3 магнетронами (\*500Вт, 2,45ГГц) через прямоугольные волноводы. Волноводы имеют различную ориентацию относительно друг друга, чтобы предотвратить разрушение какого-либо из магнетронов излучением других. Эксперименты показали, что мощности одного магнетрона достаточно для зажигания разряда и поддержания его горения. Камера имеет окно для наблюдения разряда. Окно закрыто металлической сеткой для предотвращения выхода СВЧ излучения в ходе проведения экспериментов.

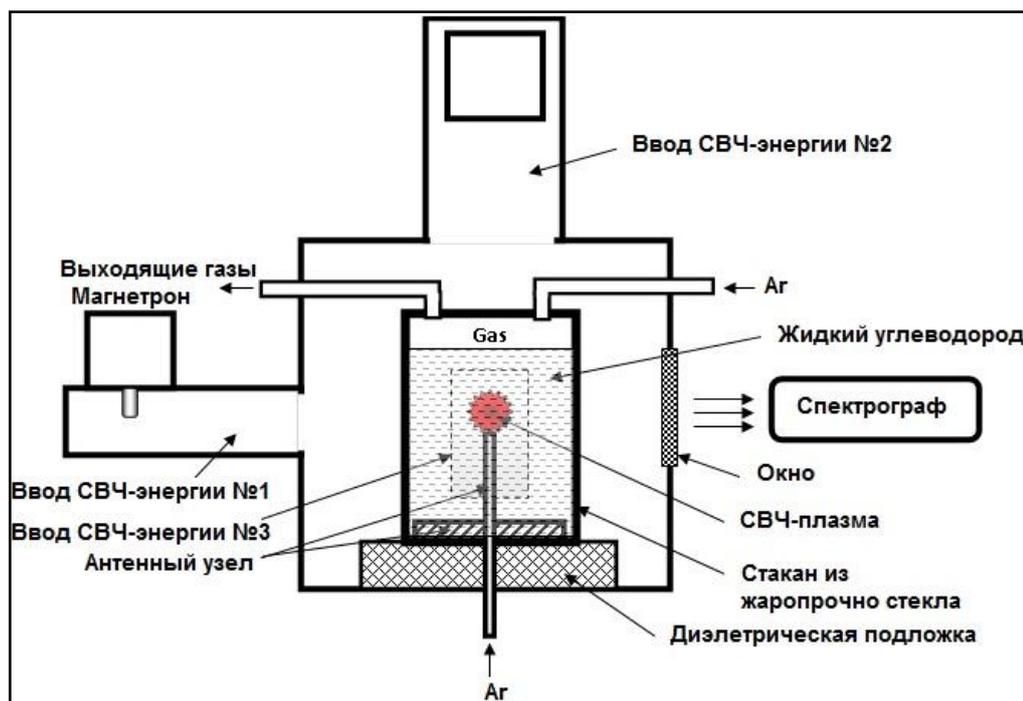
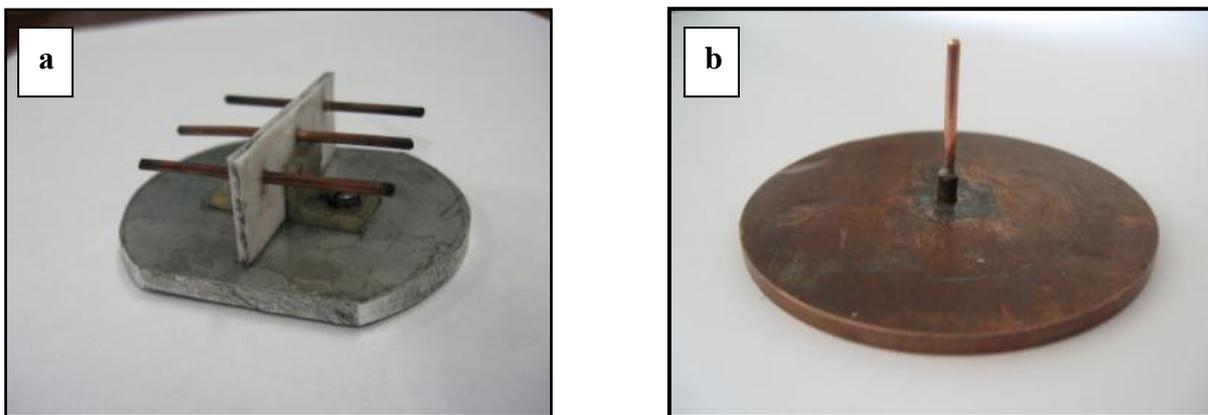


Рис. 2.1 Схема экспериментальной установки резонансного типа

Тестировались разные антенные узлы (Рис 2.2а, 2.2б) для зажигания разряда в углеводородах. Первый антенный узел состоял из трех антенн с длиной каждой равной половине длине волны (1,5 мм диаметр медной проволоки), и располагались параллельно металлической пластине. Длина антенн была выбрана с учетом диэлектрических констант

углеводородов (для всех углеводородов диэлектрическая константа близка по значению и равна 1.92). Второй антенный узел такой же, как в и состоит из антенны, длина которой равна четверти длины волны, закрепленной перпендикулярно металлической пластине. Длина медной антенны составляет 1.9 см. Антенна имеет внутренний канал (медная трубка в диаметре 2 мм), через который возможен подвод дополнительного газа Ar для генерации газовых пузырьков на кончике антенны.



**Рис. 2.2 Антенные узлы: половина длины волны (а), четверть длины волны (b)**

Антенный узел расположен на дне жаростойкого стеклянного реактора частично заполненного углеводородом. Антенны полностью погружены в углеводород. Объем газа, находящийся над поверхностью жидкости, эвакуируется за счет продувания Ar. СВЧ разряд зажигается на кончике антенны. Эта область обладает самым большим значением СВЧ поля, а так же является местом генерации пузырей в жидком углеводороде без добавления Ar, а только за счет нагрева кончика антенны.

3D электродинамика пустой СВЧ камеры и камеры с реактором и антенным узлом, заполненным углеводородом изучалась моделированием на платформе Comsol 3.5 [119].

Рис. 2.3 иллюстрирует структуру электромагнитного поля в камере при подаче энергии от трех и одного магнетрона. Видно, что СВЧ энергия из одного входа СВЧ волновода не проникает во входы других магнетронов. Следовательно, каждый магнетрон защищен против излучения от других магнетронов. Рисунки так же демонстрируют, что структура электромагнитного поля в камере не однородна.

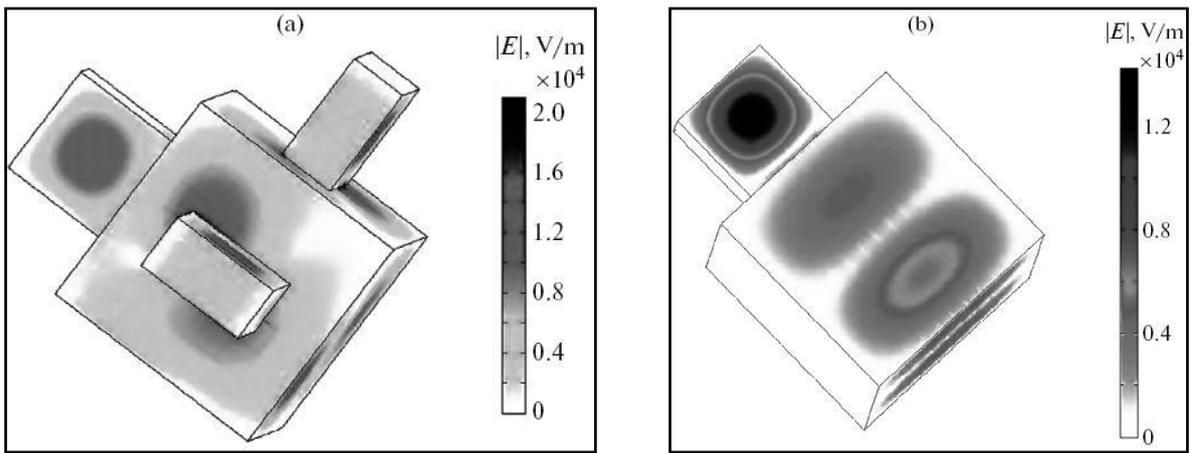


Рис. 2.3 (а) Структура СВЧ поля в пустой камере с возбуждением от трех магнетронов (3D моделирование), (б) структура СВЧ поля в пустой камере с возбуждением от 1 магнетрона (3D моделирование).

Моделирование показало, что в случае длины антенны равной половине длине волны, в отличие от [120], значения СВЧ поля достаточны для пробоя в газе, который наблюдается только у одного конца антенны. Это вызвано неоднородностью СВЧ поля по всей длине антенны. Таким образом, разряд может быть зажжен только на одном из концов антенны. Этот результат был подтвержден экспериментом. Поэтому, можно сделать вывод, что эта антенная система не эффективна в используемой СВЧ камере и требует однородного поля, как это обеспечивается в [120]. В случае четверти длины волны максимальное значение СВЧ поля наблюдается на кончике антенны (Рис. 2.4). Для обеспечения условий пробоя длина антенны должна быть отрегулирована до резонансной длины. (Рис. 2.5).

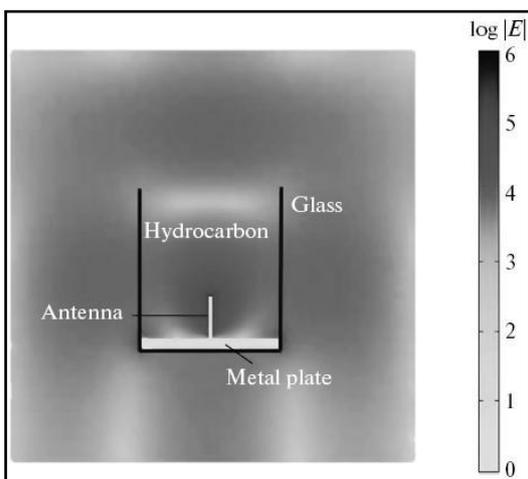


Рис. 2.4 Структура СВЧ поля в плоскости четверти длинноволновой антенны в стакане в *n*-гептане (3D моделирование)

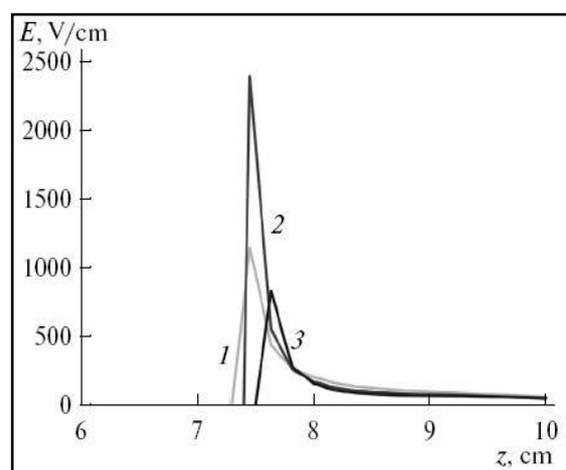


Рис. 2.5 Резонансная длина четвертьволновой антенны в углеводороде. Ось Z совпадает с осью антенны, *h*-высота антенны. (1) *h*=1,8 см, (2) *h*=1,9 см, *h*=2,0 см (3D моделирование)

**Процедура проведения эксперимента.** В кварцевый стакан помещается антенный узел. Стакан заполняется углеводородом так, чтобы кончик электрода был покрыт жидкостью, и закрывается герметичной крышкой. Включается подача инертного газа на проток над поверхностью жидкости, либо барботаж через канал в электроде. Включается подача СВЧ энергии. Большие СВЧ поля обеспечивают достаточные для пробы газа у конца антенны, создается плазмы и происходит диссоциация паров углеводородов.

К недостаткам данной установки можно отнести то, что СВЧ энергия подводится к антенне, у которой создается плазма, через толщу жидкого углеводорода. Это означает, что к свойствам углеводородов предъявляются жесткие требования – поглощение СВЧ энергии в нем должно быть мало, а диэлектрические проницаемости должны различаться мало. Это резко ограничивает перечень веществ. Поэтому эксперименты проводились только с углеводородами следующих классов: n-алканы  $C_6-C_{16}$ , некоторые соединения алкенов, циклоалканов и ароматических веществ, которые удовлетворяют этим условиям.

## 2.2 Описание установки коаксиального типа

Второй установкой, используемой в экспериментах, является установка коаксиального типа (Рис. 2.6).

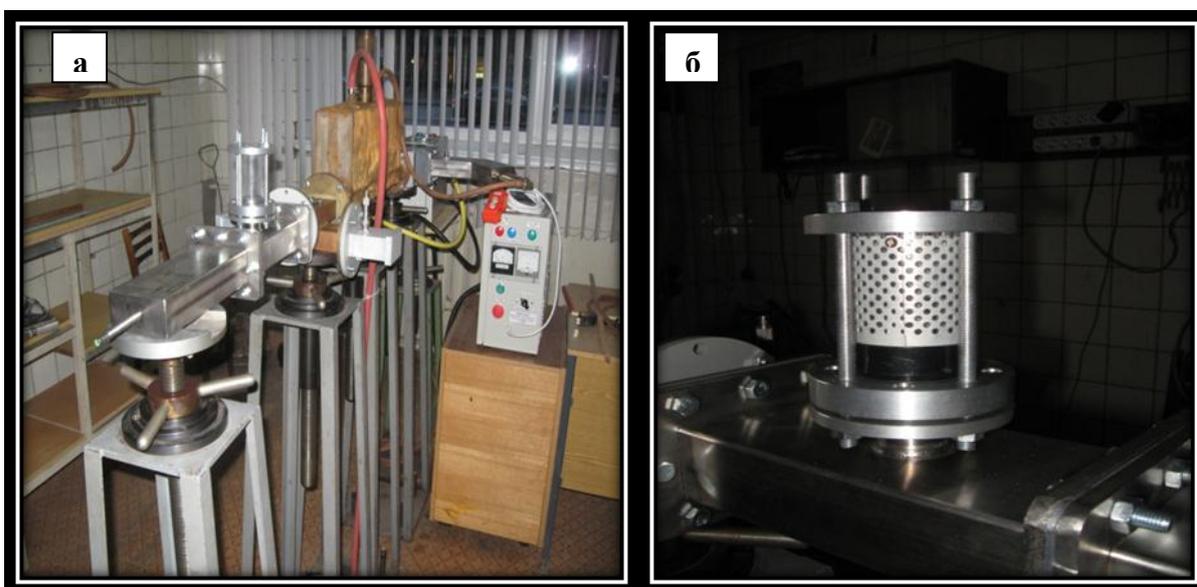
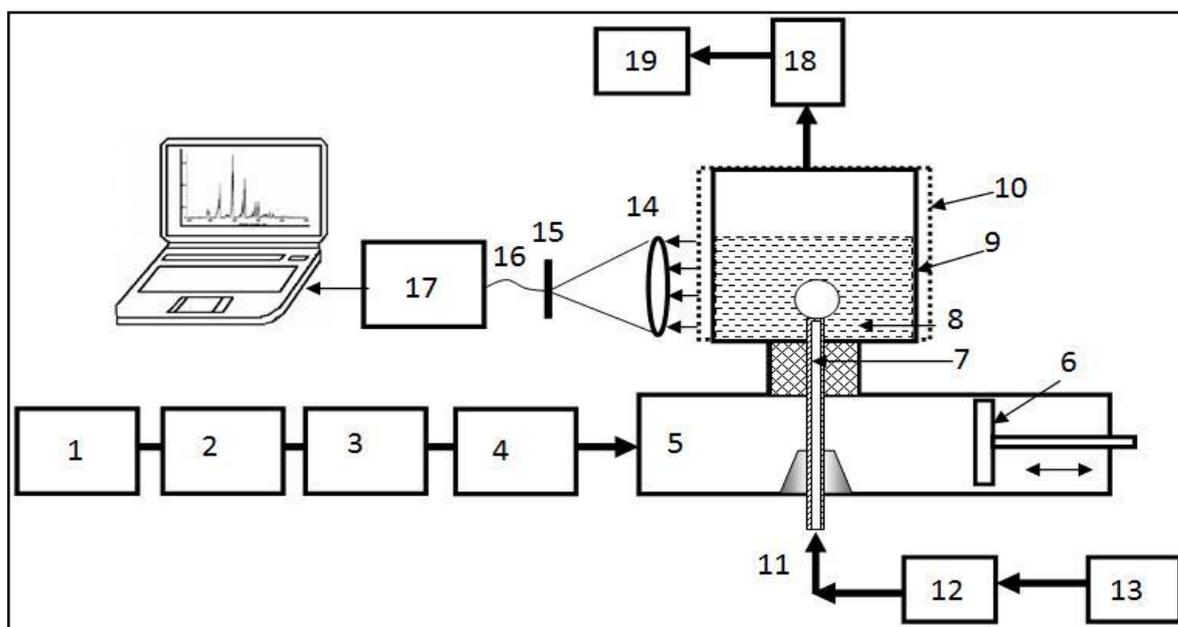


Рис. 2.6 а) общий вид установки коаксиального типа, б) плазмохимический реактор

Глобально установка состоит из генератора СВЧ-энергии, реактора, в котором создается СВЧ плазма и осуществляются химические реакции под действием плазмы, и линий, осуществляющих канализацию энергии от генератора к реактору (Рис. 2.7).



**Рис. 2.7 – Блок-схема установки коаксиального типа для создания СВЧ разряда в жидких диэлектриках.**

**1- СВЧ генератор, 2 – циркулятор, 3 – аттенюатор, 4 – направленный ответвитель, 5 – коаксиально-волноводный переход, 6 – короткозамыкающий поршень, 7 – антенна, 8 – жидкость, 9 – реактор (включает кварцевую кювету), 10 – экран из металлической сетки, 11 - подача газов, 12 – ротаметр, 13-баллон с газом(Ar), 14-фокусирующая линза, 15-экран, 16 – световод, 17 –спектрограф AvaSpec 2048, 18 – выход продуктов плазмохимических реакций, 19 – хроматограф.**

Установка состоит из элементов, включающих блок магнетронного генератора СВЧ-энергии (со ступенчатым изменением СВЧ-мощности 1, 2 и 2.8 кВт), блока питания (1), циркулятора (2), волноводно-коаксиального перехода (5) и перемещаемого короткозамыкающего волноводного поршня (6). Указанное оборудование позволяет получать и канализировать СВЧ-энергию к волноводно-коаксиальному переходу (5), причем эффективность передачи энергии (согласование СВЧ-тракта с нагрузкой) регулируется перемещаемым волноводным короткозамыкающим поршнем (6). Этим достигается обеспечение оптимальной передачи энергии в нагрузку при разных диэлектрических проницаемостях обрабатываемых углеводородов (разные углеводороды обладают различными характеристиками в СВЧ-диапазоне длин волн, причем зачастую эти характеристики неизвестны).

Поскольку в экспериментах требуется плавное изменение СВЧ-мощности и ее измерение, установка дооборудована приборами, а именно водяным волноводным аттенюатором (3) и направленным ответвителем (4). Водяной аттенюатор (3) включает в себя стеклянную трубку с протоком воды, вводимую в волновод и поглощающей часть СВЧ-мощности. Регулируя глубину погружения трубки в волновод, можно плавно

регулировать проходящую к реактору мощность в пределах 100-3000 Вт. Ответвитель (4) позволяет отбирать часть СВЧ-мощности и использовать ее для измерения.

Для создания СВЧ-плазмы в объеме обрабатываемого углеводородного материала разработаны и изготовлены несколько вариантов реакторов (9), которые являются нагрузкой для коаксиально-волноводного перехода (5). Реакторы позволяют обрабатывать пробы различного объема, и снабжены различными экранами электромагнитной защиты. Разработка реакторов была проведена с учетом следующих условий: они должны обеспечивать ввод СВЧ-энергии в объем обрабатываемого материала, обеспечивать подачу дополнительных газов, отбор проб, по возможности выводить излучения разряда в видимом диапазоне длин волн для диагностики плазмы, обеспечивать требования охраны труда. В качестве дополнительного газа использовался аргон (11) для облегчения условий зажигания разряда.

Принцип работы созданной лабораторной установки: разряд создается в кварцевой кювете реактора (9) – трубке диаметром 55 мм, помещенной в защитный экран (10). Центральный электрод (7) коаксиальной линии изготовлен из медной трубки с внешним диаметром 6 мм. Через внутренний канал в электроде в камеру подаются дополнительные газы (11). Для разработки настоящего регламента использовали аргон с расходом 20 см<sup>3</sup>/мин. Инертный газ водится в систему для облегчения зажигания разряда. Эксперименты проводятся при СВЧ-мощности менее 1 кВт.

Кварцевая кювета реактора является объемом, в который помещается жидкий углеводород и в котором проводится его непосредственная СВЧ-обработка. Объем обрабатываемого углеводорода (8) - порядка 40 мл, расход подаваемого газа в реактор измеряется с помощью ротаметра (12).

Разряд с помощью оптики фокусируется на входную апертуру оптоволокна, направляющего излучение на входную щель спектрографа AvaSpec 2048 (14). Регистрация спектров излучения проводится в диапазоне длин волн 200-700 нм. Относительная калибровка спектра проводится с помощью вольфрамовой лампы СИ-8-200.

Продукты плазмохимических реакций (18), отбираются хроматографическим шприцом Agilent с объемом 400 мкл и исследуются на газовых хроматографах: ЛХМ-80 (детектор – катарометр) и Varian CP-3800, с пламенно-ионизационным детектором (FID) и детектором по теплопроводности (микрокатарометр  $\mu$ TCD).

Использованные методы диагностики плазмы и продуктов плазмохимических реакций приведены в таблице №1

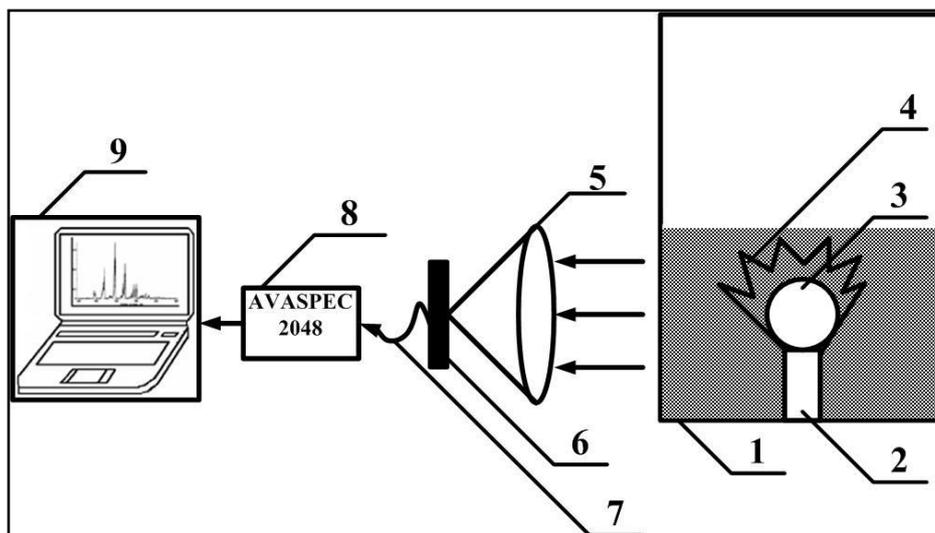
**Таблица №1. Методы диагностики плазмы и продуктов плазмохимических реакций**

<b>Метод анализа</b>	<b>Измеряемые параметры</b>
Эмиссионная спектроскопия	Вращательная, колебательная температуры и температура твердых частиц, состав излучающих частиц плазмы
Видео и фотокамеры	Визуализация СВЧ - разряда изучение динамики развития разряда
Математическое моделирование	Роль электронного удара, определение параметров плазмы
Электронная микроскопия (SEM images)	Фотографии порошков твердой фазы, размеры частиц твердой фазы
Энергодисперсионный метод анализа	Состав твердой фазы (С, О, Сu)
Raman- спектрометрия	Структура порошка твердой фазы
GC/MS	Состав жидкости
ИК – спектроскопия жидкости	Состав жидкости
Метод лазерного рассеивания	Наличие твердых наночастиц в жидкости и измерение их размеров
Газовая хроматография	Газовый состав продуктов
Атомно-эмиссионный анализ	Элементный анализ вещества
Хроматография после динамической вспышки	С/Н в твердой фазе

### **2.3 Описание спектрально-оптических измерений.**

Эмиссионный спектральный анализ — физический метод, основанный на изучении эмиссионных спектров разряда. Метод дает возможность определять плазмы и определять ее параметры.

Для съемки спектров излучения была разработана схема Рис.2.8.



**Рис. 2.8 – Блок-схема установки проведения спектрального метода анализа**  
**1- плазмохимический реактор, коаксиально-волноводный переход, 3 – газовый пузырь, 4 – интенсивное свечение, 5-фокусирующая линза, 6-экран, 7 – световод, 8 – спектрограф AvaSpec 2048, 9 – персональный компьютер**

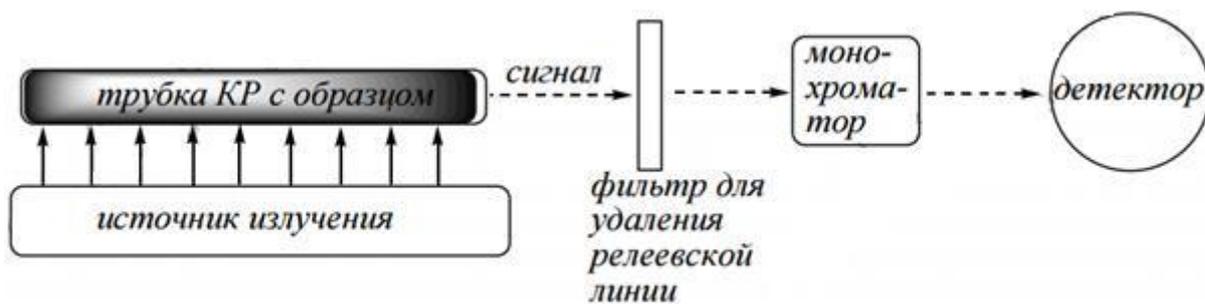
В плазмохимическом реакторе 1, при подведении СВЧ энергии через коаксиальный электрод 2 получают СВЧ плазму в газовом пузыре 3, в результате чего происходит интенсивное свечение 4. Это свечение 4 проходит через фокусирующую линзу 5, экран 6, световод 7 и регистрируется спектрографом AvaSpec 2048 (8), с визуализацией на компьютере 9.

Полученный спектр калибруется на вольфрамовой лампе. Обработка спектра ведется с помощью программы симуляции спектров излучения, разработанной в ИНХС РАН. По спектрам излучения определяются излучающие частицы, температуры возбуждения излучающих состояний и температура твердых частиц.

## **2.4 Описание методов исследования твердых продуктов**

- **Рамановская спектроскопия**

Рамановская спектроскопия (комбинационного рассеяния) представляет собой молекулярную спектроскопию для наблюдения за неупруго рассеянным светом и позволяет идентифицировать колебательные состояния молекул. Поэтому рамановская (КР) спектроскопия является важным аналитическим инструментом для изучения молекулярных компонент смесей (Рис. 2.9).



**Рис.2.9** Блок-схема спектрометра КР

По сравнению с другими методами колебательной спектроскопии, например, ИК-Фурье и спектроскопии ближнего ИК, спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская) имеет ряд преимуществ. Они являются следствием того, что рамановский эффект наблюдается в рассеянном свете от образца, а не в спектре поглощения образцом света. Поэтому рамановская спектроскопия не требует специальной подготовки образца и нечувствительна к полосам поглощения. Это свойство рамановской (КР) спектроскопии облегчает процесс непосредственного измерения в твердых, жидких и газообразных средах, а также измерения через прозрачные материалы, например, стекло, кварц, пластмассу.

Спектры комбинационного рассеяния твердого осадка регистрировали с помощью дисперсионного КР-спектрометра RamanStation-400 (Perkin-Elmer), оснащенного диодным лазером с  $\lambda_{\text{возб}} = 785$  нм. Использовались образцы весом 5-10 мг, помещенные в алюминиевые чашечки объемом 50 мкл. Спектры записывали с оптическим разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  в интервале сдвигов КР  $100 - 3000 \text{ см}^{-1}$  при мощности лазерного возбуждения в разных экспериментах 5-15 мВт, усредняя 9-16 сканов с временами экспонирования ПЗС-детектора 30-60 с.

- **Энергодисперсионный метод анализа**

Данный метод проводился на растровом электронном микроскопе высокого разрешения с автоэмиссионным катодом 7500F фирмы JEOL с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором INCAPentaFETx3 фирмы OXFORD. Он основан на анализе энергии эмиссии ее рентгеновского спектра. С помощью пучка электронов определенной энергии возбуждают атомы изучаемого образца, которые при этом излучают характерно для каждого химического элемента рентгеновское излучение (характеристическое рентгеновское излучение). Исследуя энергетический спектр такого излучения, можно делать выводы о качественном и количественном составе образца.

Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии обычно используется при исследовании объектов в сканирующем электронном микроскопе или

трансмиссионном электронном микроскопе, где используется исследования объекта с помощью сфокусированного высокоэнергетического пучка электронов.

- **ИК-спектроскопия**

Метод инфракрасной спектроскопии является универсальным физико-химическим методом, который применяется в исследовании структурных особенностей различных органических и неорганических соединений. Метод основан на явлении поглощения группами атомов испытуемого объекта электромагнитных излучений в инфракрасном диапазоне. Поглощение связано с возбуждением молекулярных колебаний квантами инфракрасного света. При облучении молекулы инфракрасным излучением поглощаются только те кванты, частоты которых соответствуют частотам валентных, деформационных и вибрационных колебаний молекул.

Инфракрасная спектроскопия (ИК спектроскопия) изучает спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в инфракрасной области, т.е. в диапазоне длин волн от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  м. В координатах интенсивность поглощенного излучения - длина волны (волновое число) инфракрасный спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов.

Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрии строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому инфракрасные спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений.

Для регистрации спектров поверхности твердых тел применяют метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Он основан на поглощении поверхностным слоем вещества энергии электромагнитного излучения, выходящего из призмы полного внутреннего отражения, которая находится в оптическом контакте с изучаемой поверхностью. Инфракрасная спектроскопия широко применяют для анализа смесей и идентификации чистых веществ.

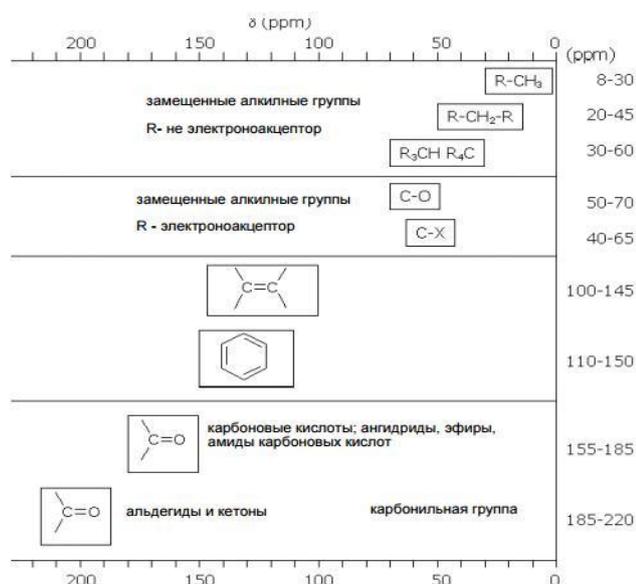
ИК спектроскопия жидкости проводилась на приборе Bruker IFS 28, ИК спектроскопия выпаренного осадка проводилась на аппарате Bruker Tensor II. ИК-спектроскопия твердой фазы (сажи) проводилась на приборе FTIR Tensor-27 (Bruker GmbH) методом НПВО, используя приставку Miracle (Pike Technologies Inc.), оснащенную Ge-кристаллом на 1 отражение. Спектры записывали без какой бы то ни было

пробоподготовки, используя порцию твердого осадка весом около 1 мг, которую наносили на кристалл Ge, а затем с помощью прижимного устройства обеспечивали оптический контакт пробы с поверхностью кристалла. Спектры записывали при оптическом разрешении  $4 \text{ см}^{-1}$ , усредняя 64 индивидуальных скана.

- **Ядерный магнитный резонанс  $^{13}\text{C}$**

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса – вид спектроскопии, которая регистрирует переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер, вызываемые радиочастотным излучением (Рис. 2.10). Только ядра со спиновым квантовым числом  $I$ , отличным от «0», могут вызывать сигнал ЯМР, или быть активными в ЯМР.

Ядро  $^{12}\text{C}$  магнитно неактивно (спиновое число равно 0). Однако ядро  $^{13}\text{C}$ , как и протон, имеет спин  $1/2$ . Поскольку природное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  составляет только 1.1%, а чувствительность ядра  $^{13}\text{C}$  (большое значение времени релаксации) составляет лишь 1.6% от чувствительности протона, общая чувствительность метода ЯМР  $^{13}\text{C}$  равна  $\sim 1/5700$  от чувствительности ПМР [2, 3].



**Рис.2.10** Обобщенные области химических сдвигов углерода  $^{13}\text{C}$

Исследования твердых продуктов плазмохимических реакции проводились на приборе Varian Unity Inova AS 500 с датчиком T3 NXY 3.2 мм.

## 2.5 Описание методов исследования жидких продуктов

- **Газовая хроматография с масс-спектрометром**

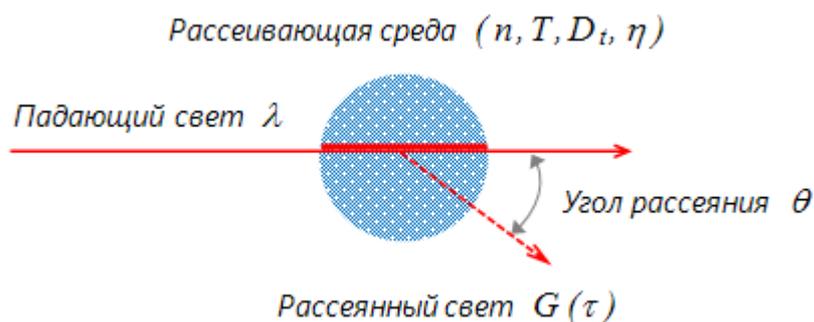
Комбинация газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором (ГХ/МС) представляет собой наиболее мощную и информативную газохроматографическую систему. Сведения о структуре вещества, получаемые при

помощи масс-спектрометра, могут использоваться для подтверждения хроматографических данных, для выделения полезного сигнала из фона при неполном разделении смесей, для исследования проб заранее неизвестного состава и для решения многих других задач и для рутинной практики, и для исследовательских целей.

Изучение состава смеси продуктов проводилось на хроматомасс-спектрометре ThermoFocusDSQII (капиллярная колонка VarianVF-5ms, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель-гелий, режим работы: температура инжектора 300°C, начальная температура печи хроматографа-45°C, затем изотерма в течении 3 мин, затем нагрев со скоростью 3°C/мин до 310 °C, затем изотерма в течении 20 мин; режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70эВ, температура источника 250°C, сканирование в диапазоне 10-800 Да со скоростью 1.5 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс). Для идентификации компонентов использовались референсные масс-спектры, представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 14. Расчет содержания компонентов проводился исходя из площадей хроматографических пиков на хроматограмме по полному ионному току, без коррекции по эффективности ионизации.

- **Метод динамического светорассеяния**

Для определения размеров частиц дисперсной фазы был применен метод динамического светорассеяния с анализом спектральной плотности мощности доплеровских сдвигов (спектроскопия биения света). Измерения проводили на лазерном ( $\lambda=750$  нм) анализаторе Zetatrac (Nanotrac Wave) (Microtrac, Inc.) методом съемки «на отражение» (угол регистрации рассеянного сигнала – 180° по отношению к направлению первичного пучка). Схема детектирования – гетеродинная. Диапазон регистрируемых прибором размеров рассеивающих частиц (их гидродинамических диаметров): от 0,001 мкм до 6.500 мкм. Обработка сигнала и расчеты проводились в приближении оптически непрозрачных частиц сферической формы, без дополнительных предположений об их полидисперсности.



**Рис.2.11** Общая схема метода динамического рассеяния света

Суть метода динамического рассеяния света состоит в следующем: хаотическое броуновское движение дисперсных частиц вызывает флуктуации их локальной концентрации. В свою очередь, эти флуктуации приводят к локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую среду часть света будет рассеяна на этих неоднородностях (Рис.2.11). Флуктуации интенсивности рассеянного света будут соответствовать флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц, а коэффициент диффузии однозначно связан с радиусом частицы.

## **2.6 Описание методов исследования газофазных продуктов**

Для детального исследования состава продуктов использовали газовый хроматограф Varian CP-3800, с пламенно-ионизационным детектором (FID) и детектором по теплопроводности (микрокатарометр  $\mu$ TCD).

Анализ перманентных газов, в том числе водорода, кислорода, азота, метана, выполняли при помощи капиллярной колонки с молекулярными ситами Molsieve 5A 25м×0,53мм×50мкм с помощью микрокатарометра. В качестве газа-носителя использовали аргон для количественного определения водорода. Определение легких углеводородов от метана до C<sub>5</sub>, а также бензола и толуола выполняли на капиллярной колонке с оксидом алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl PLOT 50м×0,53мм×10мкм, детектор – ПИД, газ-носитель - гелий. Идентификацию продуктов осуществляли по индивидуальным веществам и методом GC-MS хромато-масс-спектрометрии. Калибровку детекторов выполняли по индивидуальным компонентам и по готовым калибровочным газовым смесям. Для определения состава анализируемой пробы результаты с двух детекторов сводили в единую таблицу, используя молярные отношения компонентов относительно метана, элюирующегося во всех анализах в виде отдельного пика.

Исследование состава основных газофазных продуктов (H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) осуществлялось с помощью хроматографа ЛХМ-8 с детектором по теплопроводности и хроматографической колонкой с фазой NuSep S. Прибор оснащен системой регистрации и обработки результатов в цифровой форме (АЦП и программный комплекс «Феникс»). В качестве газа-носителя использовался азот. Абсолютная калибровка прибора производилась по индивидуальным компонентам и по готовым калибровочным газовым смесям. Результаты измерения концентраций основных продуктов на двух хроматографах находятся в хорошем согласии.

Отбор проб в обоих случаях осуществлялся шприцом Agilent.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ И ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 3.1 Результаты исследований эмиссионных спектров

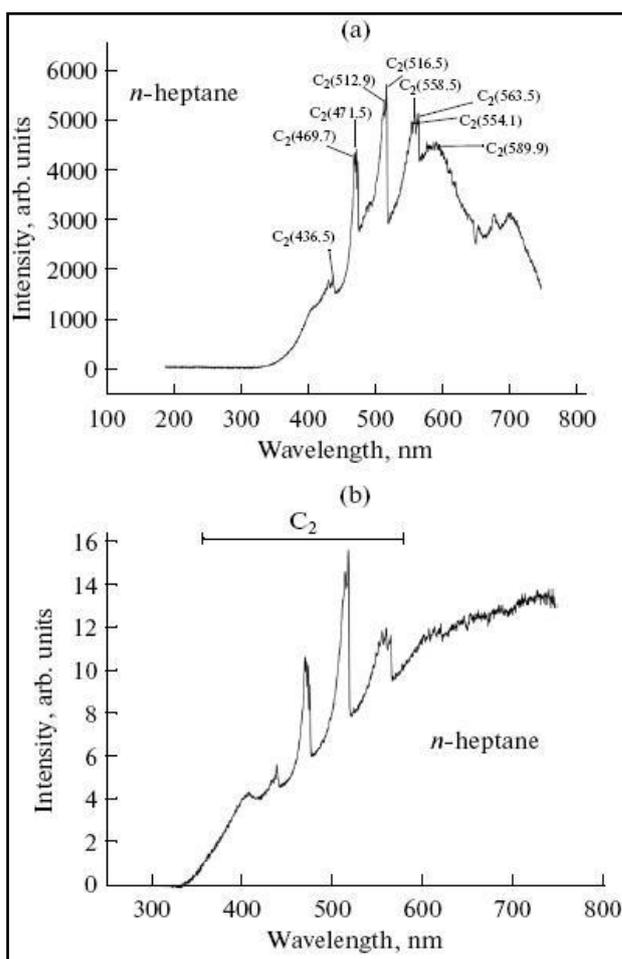
Эмиссионные спектры разряда получены фокусированием разрядной области на вход оптоволоконна, передающего излучение на цель спектрометра AvaSpec 2048. Спектры снимались с выдержкой порядка 5 секунд. Спектр излучения СВЧ разряда в *n*-гептане сразу после зажигания разряда в разных углеводородах представлен на Рис.3.1. Видно, что спектр состоит из широкополосного континуума наложенного на излучение полоса Свана  $C_2$  ( $d^3P_g-a^3P_u$ ) (с максимум интенсивности при 563.5, 558.5, 554.1, 516.5, 512.9, 471.5, 469.7, 436.5 нм). Излучение широкополосного континуума может быть обработано как излучение Планковского излучателя. Оно дает температуру 3500-4500К. Эта температура обычно интерпретируется как температура углеродных частиц в плазме, которые активно поглощают СВЧ энергию и нагреваются за счет микроволн.

Наиболее выраженные секвенции полос Свана имеют  $\Delta v = +1, 0, \text{ and } -1$ . При 415 нм наблюдается слабое излучение СН. Отсутствуют излучающие частицы такие как атомарный водород и Ag в случае пропускания его через полую антенну. Стоит заметить, что спектры плазмы в разных углеводородах выглядят похожими друг на друга, но интенсивности и структура спектров на Рис.3.1 и Рис.3.2 различны (например, спектр на Рис.3.2 имеет более выраженную колебательную структуру, но меньшую интенсивность на Рис.3.1). Необходимо отметить, что спектр на Рис.3.1 измерен в плазме чистых паров углеводорода, в то время как спектр на Рис.3.2 измерен, когда Ag подавался через канал в антенне. Этот факт важен для объяснения обработки спектров. Спектр полос Свана дает возможность определить колебательное распределение и вращательную температуру молекул  $C_2$ .

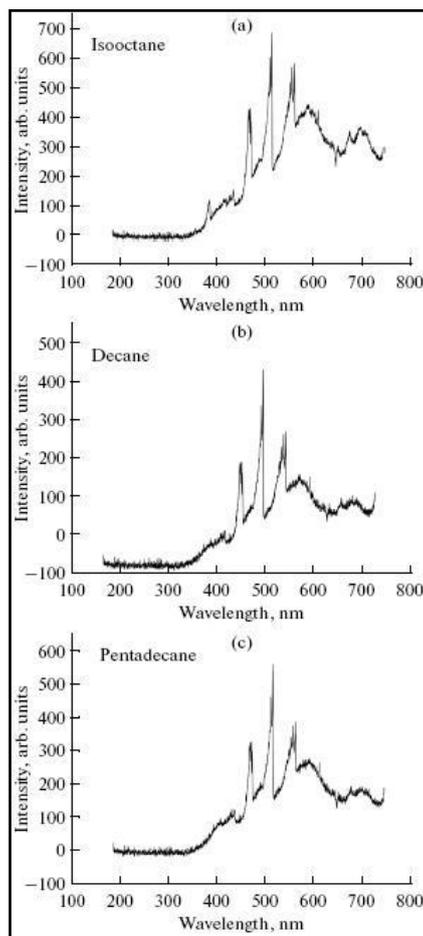
Спектр излучения молекулы  $C_2$  (переход  $C_2$   $d^3P_g-a^3P_u$ ) теоретически и экспериментально исследован и представлен во многих публикациях, касающихся изучения физических воздействий на углеродсодержащие среды (газовые разряды, ударные волны, лазерные и электронные лучи) [121-138]. Фактор Франка-Кондона представлен в [124, 126, 128-136]. Ссылки [123, 128, 135, 138] содержат набор данных для спектроскопии, необходимых для моделирования спектров молекулы углерода.

Процесс обработки спектра включает идентификацию спектра, вычитание фона, сглаживание и коррекция интенсивности спектра по излучению спектра эталонного источника. Использовались методы неразрешенной вращательной структуры и частично разрешенной колебательной структуры спектра излучения. Идентификация спектра

выполняется сравнением с результатами [134, 136, 139]. Данные, необходимые для моделирования полос Свана взяты из [122-138, 140-142].



**Рис.3.1** а)Спектр излучения разряда в *n*-гептане, б)спектр излучения разряда в *n*-гептане, нормированный на спектре полосы вольфрамовой лампы



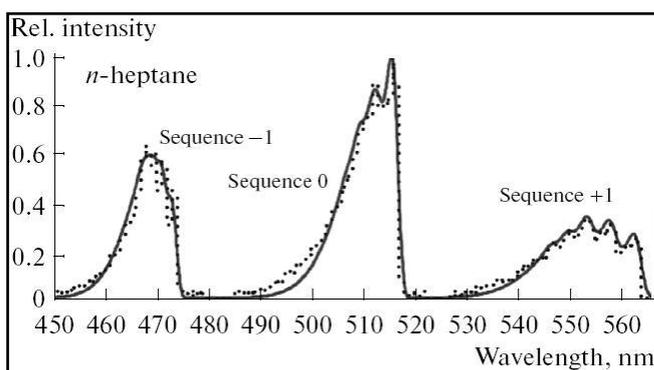
**Рис.3.2** Спектры излучения СВЧ разряда в а)изооктане, б) декане, с) гексадекане

Основное выражение для фотометрии плазмы в случае оптической тонкой однородной плазмы [143] .

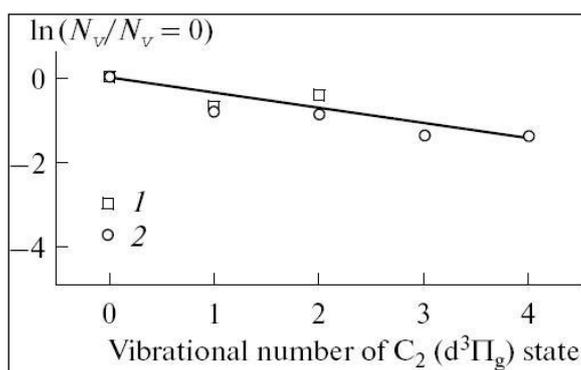
Параметры плазмы определяются сравнением измеренных и рассчитанных спектров.

Рис.3.3, 3.4, 3.5, 3.6 показывают, что колебательное распределение молекулы  $C_2$  ( $d^3\Pi_g$ ) соответствует распределению Больцмана с колебательной температурой 7300-8500К (ошибка в определении температур составляет 20-25%) для всех изучаемых углеводородов вне зависимости от наличия Ag. Распределения, определенные для разных секвенций были одинаковыми. Газовая температура сильно зависит от присутствия Ag: в отсутствии Ag температура составляет 1700К, в то время как с Ag понижается до 600-700К. Полученные результаты в случае без добавления Ag хорошо согласуются с

опубликованными результатами в *n*-додекане [144]. Сравнение полученных температур показывает, что плазма, генерируемая в наших условиях, является неравновесной.

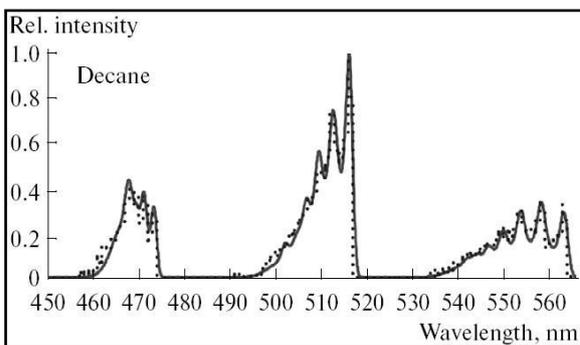


**Рис.3.3** Измеренные и рассчитанные полосы Свана в жидком СВЧ разряде в *n*-гептане: точки -эксперимент, линия - расчеты;  $T_r = 1700$ ,  $T_v = 7350 \pm 1900$  К.

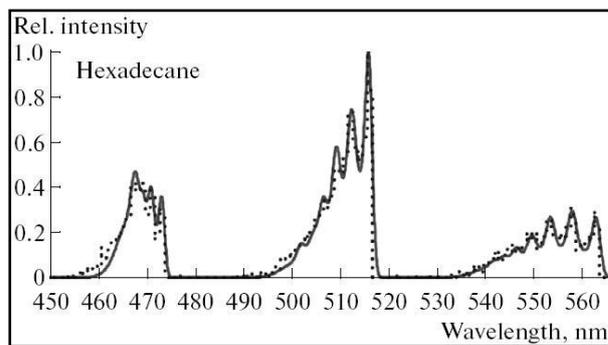


**Рис.3.4** Колебательное распределение молекул  $C_2$  в состоянии  $d^3\Pi_g$  в *n*-гептане: 1-секвенция 0, 2-секвенция - 1;  $T_v = 7350 \pm 1900$  К.

Единственным возможным объяснением уменьшения температуры является понижение потребляемой плазменной мощности при добавлении Ar. Хорошо известно, что разбавление углеводородных паров инертным газом понижает неупругие потери энергии электронов, понижает общую потребляемую мощность и понижает газовую температуру. Понижение газовой температуры приводит к понижению концентрации углеводорода в плазме (концентрация паров углеводорода зависит от интенсивности испарения жидких углеводородных стенок газового пузыря и понижает интенсивность полос Свана как это видно из Рис.3.1 и Рис.3.2 Ввод газа Ar упрощает образование пузырей и зажигание плазмы. Вполне возможно, что разбавление паров углеводорода Ar имеет влияние на эффективность плазменного процесса в углеводородах. С одной стороны понижение концентрации углеводорода в газовом пузыре может привести как к понижению разложения углеводорода, так и образования продуктов. Этот эффект может быть компенсирован и даже превышен под действием метастабильных атомов аргона в плазме. Эти атомы имеют достаточно внутренней энергии для разложения углеводорода. Хорошо известно, что добавление Ar в углеводород увеличивает степень разложения углеводорода в неравновесной плазме из-за реакции с метастабильным Ar. Таким образом, вопрос остается открытым в рамках изучения химической активности плазмы в жидкости.



**Рис.3.5** Измеренные и рассчитанные полосы Сваны в жидкостном СВЧ-разряде в декане (обозначения см. Рис.9),  $T_g = 700$ ,  $T_v = 8300 \pm 900$  К.

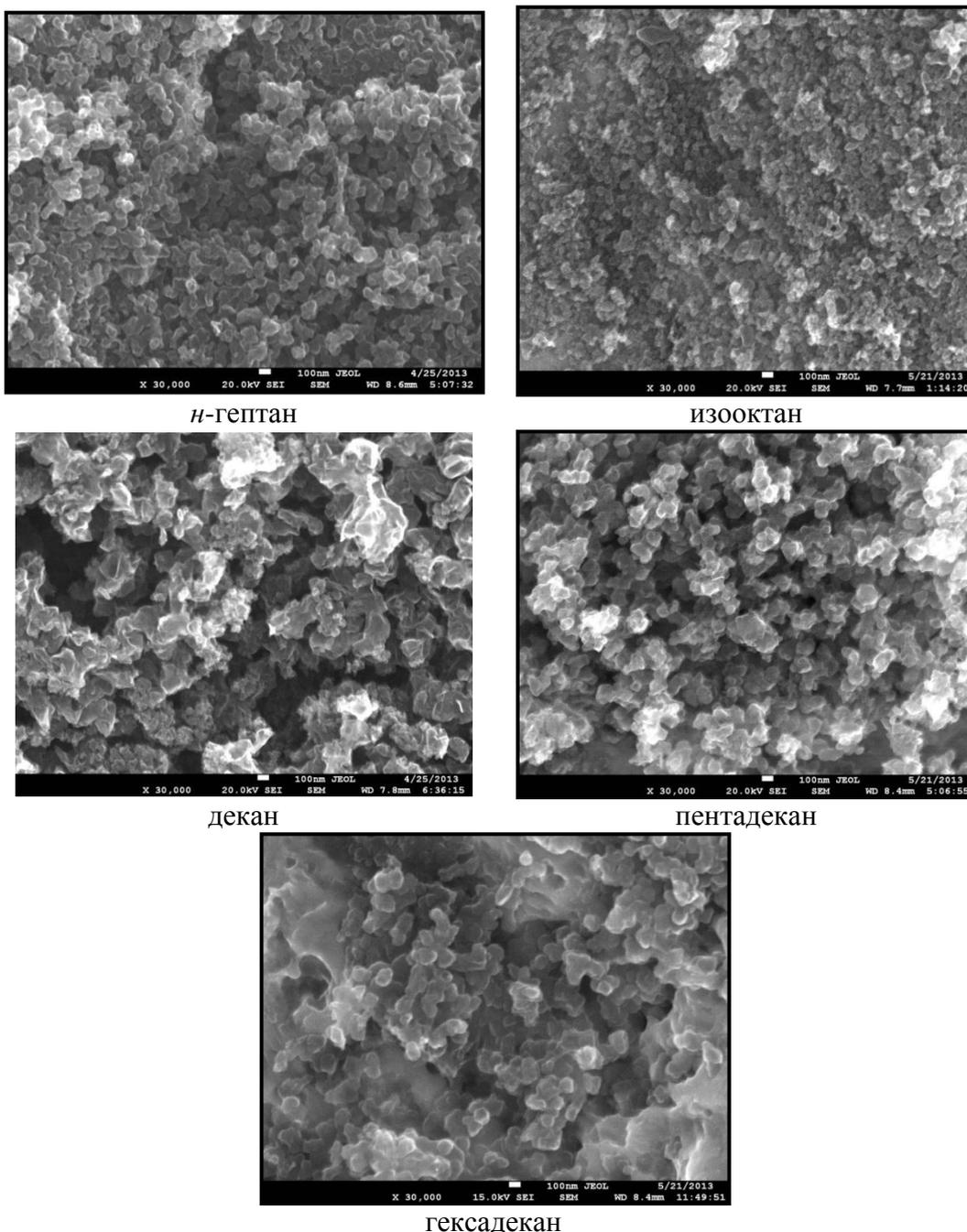


**Рис.3.6** Измеренные и рассчитанные полосы Свана в жидкостном СВЧ-разряде в гексадекане (обозначения см. Рис.9),  $T_g = 600$ ,  $T_v = 8500 \pm 1500$  К.

Еще один вопрос, возникший при анализе спектров излучения разряда – почему излучение атомов водорода и аргона не наблюдаются в нашем эксперименте, в то время как эти линии обнаруживаются в [144] при тех же самых температурах? Хорошо известно, что водород является основным газовым продуктом разложения углеводородов [144-151]. Есть как минимум две возможности для прояснения этой проблемы. Первая связана с возбуждением плазменного излучения. Известно, что механизм возбуждения атомарного водорода и излучения полос Свана в плазме различны. Излучение водорода инициируется электронным ударом в ступенчатом и/или диссоциативном процессах, в то время как излучение полос Свана инициируется столкновением тяжелых частиц. По-видимому, наблюдаемые результаты указывают на то, что процесс возбуждения полос Свана намного более эффективен, чем электронный удар из-за большой концентрации углеводорода в плазме в условиях нашего эксперимента. Второе объяснение связано с тушением частиц, участвующих в процессе возбуждения. Эта самая причина может быть применена для качественного объяснения отсутствия излучения атомов Ar. К сожалению, еще недостаточно данных для качественного ответа на эти вопросы, и для ответа на эти вопросы необходимо провести дополнительную работу. Частично ответ на этот вопрос будет получен при анализе результатов математического моделирования (параграф 3.5).

### 3.2 Анализ твердых продуктов

На рис. 3. 7 показаны микрофотографии твердых продуктов. Размер зерен находится в пределах 50-100 нм, причем размер увеличивается при увеличении числа атомов углерода в молекуле.



**Рис.3.7** Микрофотографии твердых продуктов, полученных в СВЧ разряде в разных жидких алканах

Энергодисперсионный метод анализа твердого образца (сажа) с частичным содержанием углерода, кислорода, и меди представлен на Рис.3.8. Других элементов обнаружено не было. Образцы состоят из углерода (80-90%), кислорода (2-15%) и меди (менее 2%). Содержание кислорода падает, а концентрации других элементов возрастают с ростом количества углеродных атомов в углеводородной цепи. Нахождение кислорода в проанализированном образце никак не связано с действием плазмы, т.к все углеводороды во время эксперимента свободны от кислорода, газ аргон, используемый в опыте имеет высокую степень чистоты, поэтому плазма возникает в среде лишенной кислорода.

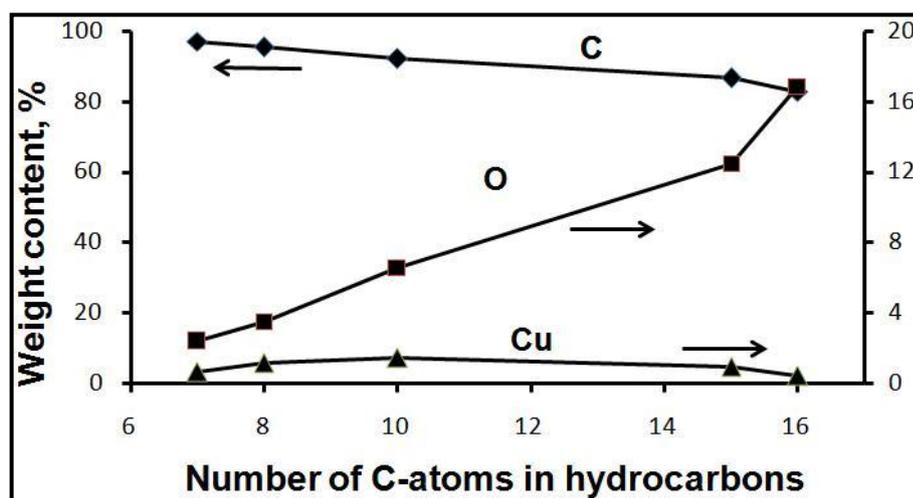


Рис. 3.8 Результаты энергодисперсионного метода анализа

Следует отметить, что углеродные продукты, после извлечения из плазмохимического реактора выносились в воздушную атмосферу. Хорошо известно, что адсорбция азота и кислорода на углеродных материалах почти одинакова, в то время как скорость абсорбции азота в 10 раз меньше, чем скорость абсорбции кислорода. Углеродные наноструктуры эффективно адсорбируют кислород из окружающей атмосферы. Кислород часто наблюдается в углеродных материалах, полученных в плазме после воздействия воздуха. Незначительное количество меди в образце объясняется тем фактом, что в опыте используется четверть – волновая антенна для возбуждения разряда, которая выполнена из меди. Плазменная эрозия антенны может быть источником загрязнения медью. Данные с Рис. 3.8 указывают на то, что увеличение количества атомов в молекуле увеличивает пористость формируемого углеродного материала (уменьшение углеродной доли в образце), приводит к уменьшению абсорбированного кислорода. Так же стоит заметить, что для углеводородов с увеличением количества углеродных атомов увеличивается точка кипения. Таким образом, наблюдаемые закономерности могут быть связаны с уменьшением концентрации испаренного углеводорода в газовых пузырях с плазмой.

К сожалению, метод энергодисперсионного анализа не дает концентрации водорода в твёрдых продуктах. Соотношение C/H в них было определено методом хроматографического анализа после динамической вспышки и равнялось 1,6.

Методом ядерного магнитного резонанса  $^{13}\text{C}$  были получены следующие спектры Рис.3.9.

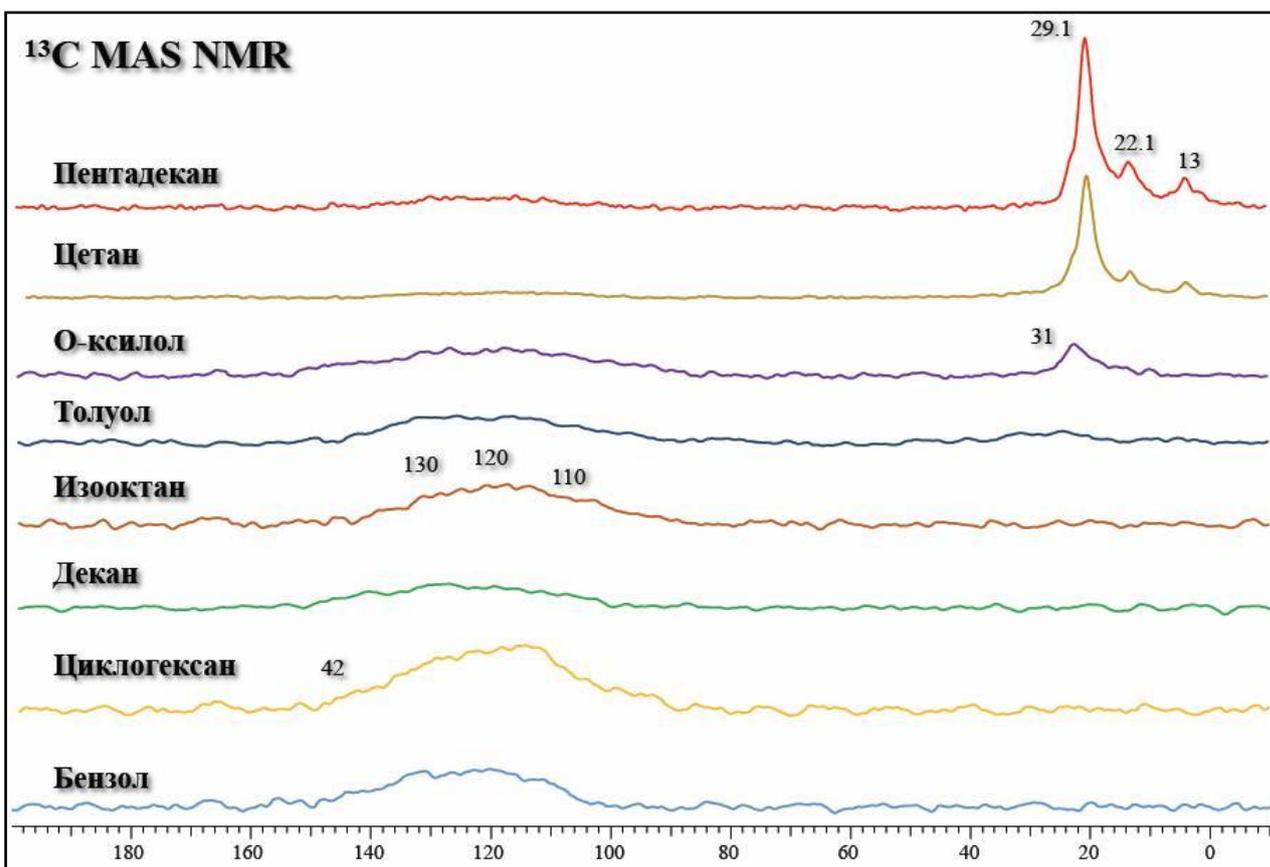
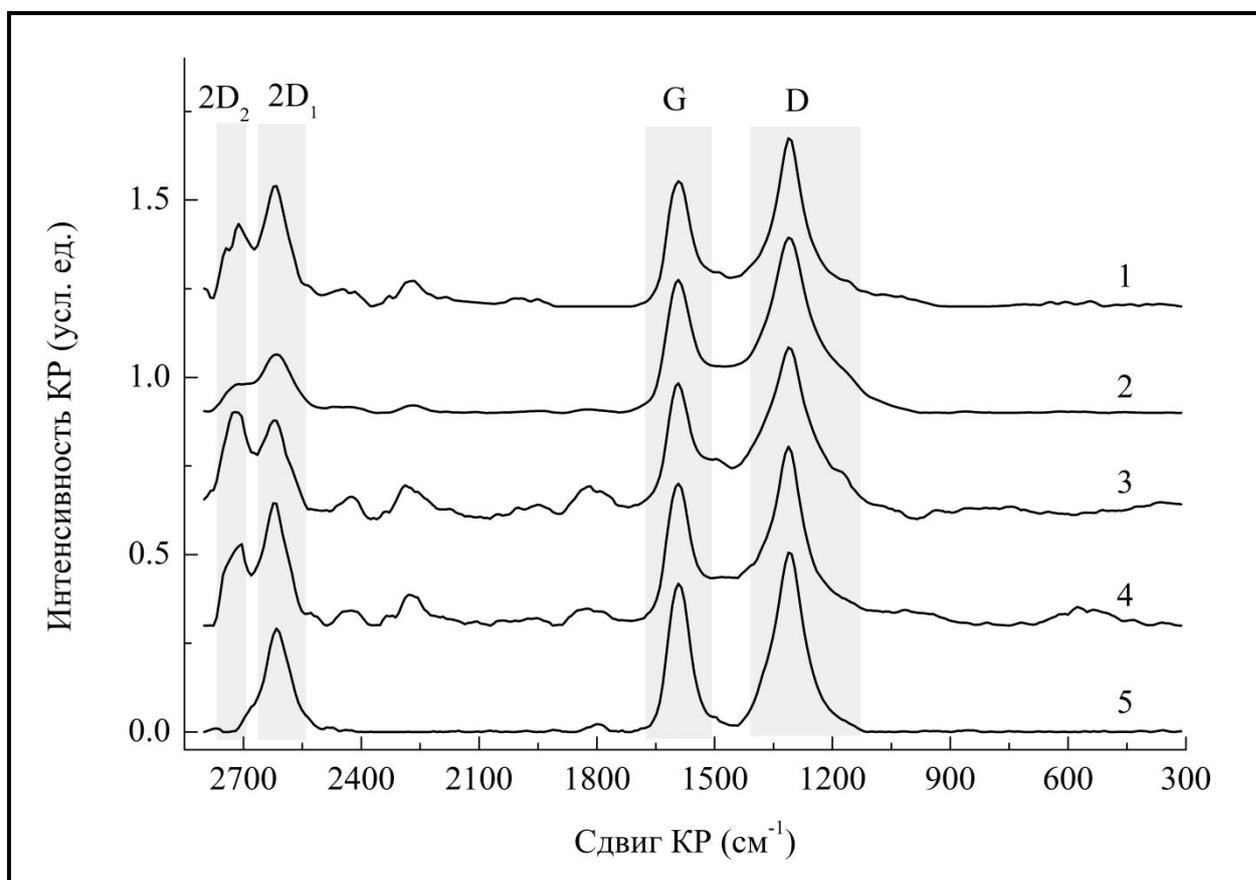


Рис.3.9 Спектры, полученные в ходе анализа ядерного магнитного резонанса <sup>13</sup>C

Для выбранных образцов были получены углеродные спектры. Следует отметить, что в данном случае углеродные спектры получены в экспресс-варианте. Их цель - возможное детектирование наличия алифатической фазы в полученных образцах после обработки плазмой. Ароматические центры в таких образцах обычно отображаются в виде широких сигналов в интервале от 100 до 150 м.д., очень часто интенсивность этих сигналов очень низкая по причине присутствия в составе образцов неспаренных электронов. Как показывают спектры, для образцов сажи, полученных из о-ксилола, цетана и пентадекана имеет место присутствие алифатической фазы. При этом для образцов, полученных из пентадекана и цетана, интенсивность таких сигналов достаточно высокая и на их фоне центры в ароматической области практически не отображаются. Алифатическая область содержит три основных при 13 м.д., при 22 м.д. и при 29 м.д. Первый сигнал характеризует концевые метильные группы, последний - метиленовые группы в составе алифатических цепей. Второй сигнал при 22 м.д. обычно соответствует метиленовым группам, также в этой области могут давать сигналы метильных групп, связанных с бензольными кольцами. Образование алифатических центров может объясняться длиной цепи цетана и пентадекана. В случае о-ксилола интенсивность алифатических центров ниже, при этом в спектре преимущественно наблюдается широкий

сигнал с центров 31 м.д., отвечающий метиленовым группам. Остальные образцы содержат сигналы только ароматических центров в интервале от 100 до 150 м.д.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) твердых продуктов, полученных в СВЧ плазме исследованных жидких углеводородов, представлены на рис. 3.10.



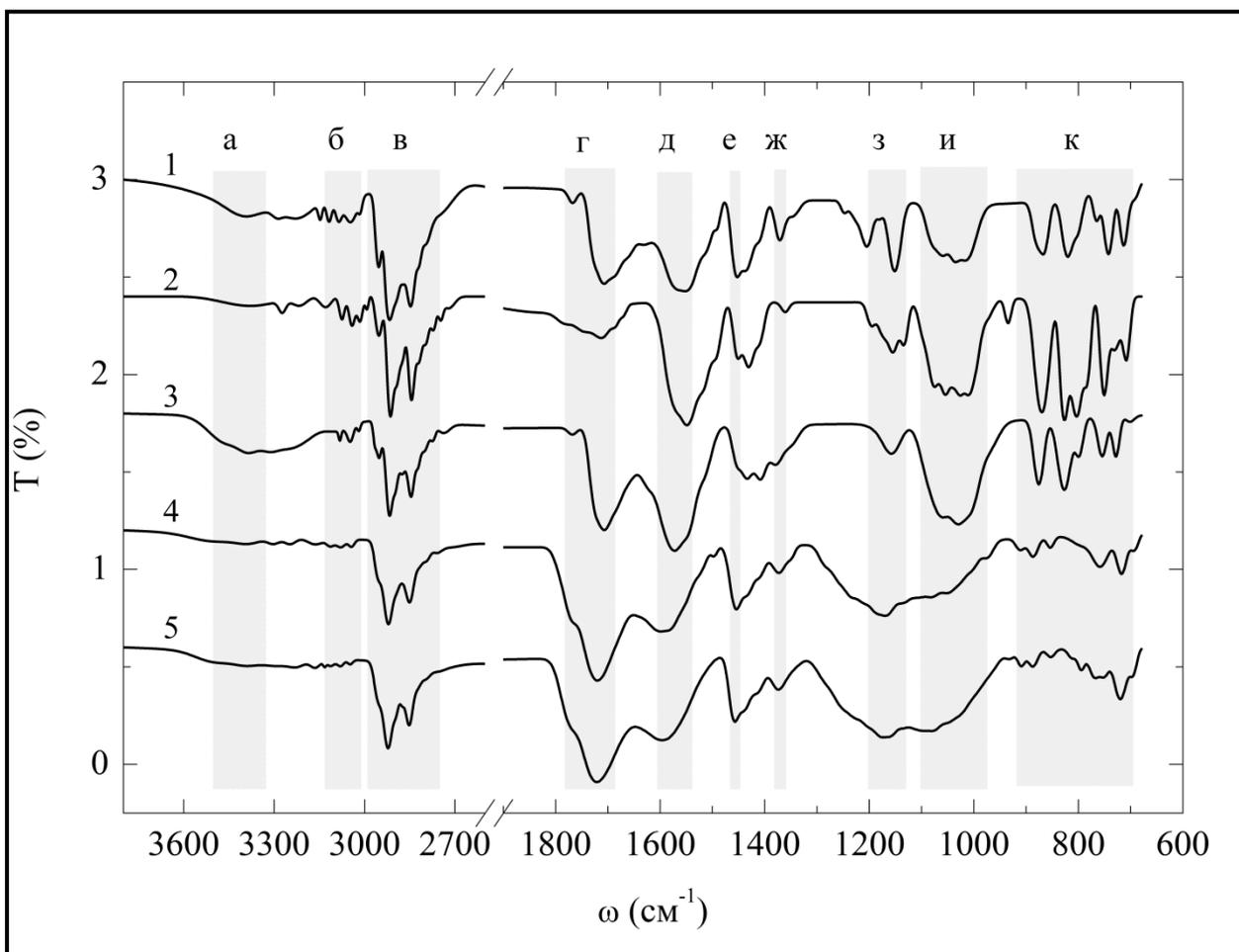
**Рис.3.10.** Спектры КР продуктов, полученных из: (1) – *n*-гептана; (2) - *изо*-октана; (3) - декана; (4) – пентадекана; (5) – гексадекана.

Спектры анализировались с использованием данных из [152-157]. В [158] был проведен детальный анализ спектра комбинационного рассеяния продукта, полученного из *n*-гептана в сравнении со спектрами восстановленного оксида графита и расщепленного кристаллического графита, записанных на том же приборе в аналогичных условиях. Был сделан вывод о том, что спектр продукта, полученного из *n*-гептана, содержит все необходимые полосы, позволяющие категорировать этот материал как «поврежденный графен», по большей части не однослойный. Это справедливо и для продуктов, полученных из других исследованных углеводородов. Более низкая величина сдвига КР (1310 см<sup>-1</sup>) а также несколько меньшая ширина полосы D в спектре производного углеводородов по сравнению со спектром восстановленного оксида графита (1320 см<sup>-1</sup>), указывает на различную природу дефектов в этих материалах. Спектры записывали в разных точках образцов и в ряде случаев наблюдали полосу 2D<sub>1</sub>, по своей интенсивности превосходящую полосу G (см. рис. 3.10, кривая для случая пентадекана), что является

необходимым условием для монослойного или малослойного графена [157]. Однако почти все образцы помимо полосы  $2D_1$  обнаруживали и более высокочастотное плечо вблизи  $2710-2720\text{ см}^{-1}$ , которое принято считать неотъемлемым атрибутом многослойного графена (полоса  $2D_2$ ). Из анализа формы полосы  $2D_1$  и сравнения ее с полосой  $2D_1$  в спектре расщепленного кристаллического графита следует, что в исследуемых образцах присутствуют сравнительно малослойный графен (полоса  $2620\text{ см}^{-1}$ ) наряду с областями кристаллического графита (плечо при  $2710-2720\text{ см}^{-1}$ , полоса  $2D_2$ ). Известно [156, 157], что чем ниже частота лазерного возбуждения (в данном случае –  $785\text{ нм}$ ), тем при меньших сдвигах КР (по сравнению, например, с использованием  $\lambda_{\text{возб}} = 514, 532, 633\text{ нм}$ ) проявляется полоса  $2D_1$  графеновых частиц (и соответственно атрибут кристаллических частиц,  $2D_2$ ), что, очевидно, и наблюдается в нашем случае. Возможно также, что это связано с дефектностью графеновых плоскостей. Еще одним свидетельством в пользу сосуществования в исследуемых материалах графена и графитоподобных доменов является форма полосы G в спектрах КР. Хотя пик полос G на Рис.3.10 находится при  $1585-1592\text{ см}^{-1}$ , полосы G имеют явную асимметрию и содержат высокочастотное плечо с максимумом при  $1600-1610\text{ см}^{-1}$ , часто приписываемое кристаллическому графиту.

Как уже отмечалось ранее [158], в спектрах некоторых из исследованных продуктов обнаруживаются широкие (средней интенсивности) полосы КР с пиками вблизи  $2270$  и  $2000\text{ см}^{-1}$ . В принципе (особенно в присутствии Cu), эти полосы могут быть обусловлены формированием в продукте реакции ацетилен-содержащих, карбиноидных или бутатриеновых структур [159]. Однако известно также [160], что такие структуры быстро окисляются даже в атмосфере сухого воздуха. Таким образом, карбиноиды, кумулены или карбиноиды металлов могут быть, по крайней мере – отчасти, ответственны за появление в продукте карбонил-содержащих и других кислород-содержащих молекулярных фрагментов.

В этой связи, для получения дополнительной информации о дефектных областях графен-содержащих продуктов и о кислород-содержащих молекулярных фрагментах, образующихся в процессе плазмохимической обработки алканов, в данной работе использовали ИК-спектроскопию (см. Рис.3.11).



**Рис.3.11. ИК-НПВО-Спектры продуктов обработки в СВЧ-плазме: 1 – *n*-гептана; 2 – *изо*-октана; 3 – *n*-декана; 4 – пентадекана; 5 – гексадекана. Буквенными индексами и серым цветом обозначены области: а – валентные колебания О-Н; б – валентные колебания ароматических и винильных С-Н; в – валентные колебания алифатических СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>; д – валентные колебания С=О; е – валентные колебания С=C; ф – деформационные колебания алифатических СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>; г – симметричные деформационные колебания алифатических СН<sub>3</sub>; и – валентные колебания С-О-С; к – валентные колебания С-О и деформационные =С-Н; л – деформационные колебания ароматических и алифатических С-Н.**

ИК-НПВО-Спектры неочищенных продуктов обработки различных алканов в СВЧ-плазме (Рис.3.11) свидетельствуют, что во всех графен-содержащих продуктах фаза «беспорядка» представлена довольно сложной смесью ароматических и алифатических (сопряженных и несопряженных), зачастую окисленных в разной степени, углеводородов. Так, например, в спектрах практически всех продуктов имеются полосы поглощения в области 3420–3250 см<sup>-1</sup>, принадлежащие валентным колебаниям –ОН в спиртах и фенолах, находящихся в конденсированной фазе (см. «полоса а», Рис.3.11). Присутствие гидроксильных групп подтверждается также наличием поглощения в области 1440–1400 см<sup>-1</sup>, возможно принадлежащего внутриплоскостному изгибающему колебанию ОН в карбоновых кислотах. Кроме того, имеются перекрывающиеся полосы поглощения в областях 1120–1080 см<sup>-1</sup> (валентное колебание С–О во вторичных или третичных

спиртах), 1065–1015  $\text{см}^{-1}$  (валентное колебание С–О в составе группировки СН–ОН в циклических спиртах) и в области 1060–1025  $\text{см}^{-1}$  (то же для группировки СН<sub>2</sub>–ОН в первичных спиртах) (см. «h» и «k», Рис.3.11). Наконец, полосу поглощения вблизи 720–730  $\text{см}^{-1}$  (см. «l», Рис.3.15) можно отнести внеплоскостным деформационным колебаниям ОН в Аг–ОН, т.е., в фенолах.

Еще одним убедительным свидетельством протекания процессов окисления алканов в ходе их обработки СВЧ-плазмой является наличие широкой (состоящей из целого ряда перекрывающихся полос) полосы поглощения в области 1800–1650  $\text{см}^{-1}$ . Хотя без предварительной сепарации реакционной смеси и дополнительных исследований это сделать затруднительно, можно с определенной долей уверенности предположить наличие в составе продуктов реакции ангидридов карбоновых кислот (асимметричное валентное колебание С=О в области 1870–1790  $\text{см}^{-1}$  и полоса симметричного валентного колебания С=О в области 1765–1725  $\text{см}^{-1}$ ), сложных эфиров (валентное колебание С=О в области 1750–1740  $\text{см}^{-1}$ , частота которого снижается на 20  $\text{см}^{-1}$  если группировка сопряжена с ненасыщенной связью), альдегидов (валентное колебание С=О в области 1740–1720  $\text{см}^{-1}$  или на 30  $\text{см}^{-1}$  ниже по частоте при сопряжении с ненасыщенной группой), кетонов (валентное колебание С=О в области 1720–1700  $\text{см}^{-1}$ ) или карбоновых кислот (валентное колебание С=О в области 1710–1690  $\text{см}^{-1}$ ) (см. «полоса d», Рис.3.11).

Помимо названных выше кислород-содержащих фрагментов, в продуктах обработки алканов СВЧ-плазмой безусловно присутствуют разнообразные носители молекулярных группировок С–О–С или С–О. Например, огибающие полос поглощения в областях «h» и «k» (Рис.3.11) вероятнее всего содержат ряд полос поглощения, принадлежащих валентному колебанию С–О в составе эпоксидной группировки (1280–1240  $\text{см}^{-1}$ ), валентному колебанию С–О–С в составе группировок С–О–С в простых и сложных эфирах (1240–1070  $\text{см}^{-1}$ ), асимметричному валентному колебанию С–О–С в виниловых эфирах (1225–1200  $\text{см}^{-1}$ ), а также асимметричному валентному колебанию С–О–С в алифатических простых эфирах (1150–1070  $\text{см}^{-1}$ ).

Что касается региона «b» на Рис.3.11, он прежде всего иллюстрирует интенсивность валентных колебаний С–Н, принадлежащих ароматическим или алифатическим  $-(\text{C}=\text{C})_n-$  молекулярным фрагментам. Сопоставление интенсивностей этих колебаний для разных алканов указывает на то, что продукты обработки СВЧ-плазмой *n*-гептана, изо-октана и *n*-декана содержат больше ароматических протонов или протонов при ненасыщенных  $-\text{C}=\text{C}-$  группировках, чем продукты обработки пентадекана или гексадекана. Следует, однако, отметить, что, например, конденсирование индивидуальных ароматических ядер в графено-подобные структуры должно приводить к уменьшению

числа ароматических С-Н и, следовательно, к снижению интенсивности их поглощения в ИК-спектрах.

В регионе «с» на Рис.3.11 представлены полосы поглощения, принадлежащие асимметричным и симметричным валентным колебаниям С-Н из состава алифатических  $-CH_2$  и  $-CH_3$  группировок ( $2990-2850\text{ см}^{-1}$ ). Деформационные колебания этих же молекулярных фрагментов проявляются в регионах «f» и «g» (см. Рис.3.11). При этом изгибающее («ножничное») колебание алифатических  $CH_2$  проявляется в области  $1475-1450\text{ см}^{-1}$ , а асимметричное колебание группировки  $CH_3$  проявляется в области  $1465-1440\text{ см}^{-1}$ , и дифференцировать их довольно сложно. Проще идентифицировать симметричное деформационное колебание  $CH_3$ , проявляющееся в области  $1380-1370\text{ см}^{-1}$ . Следует еще раз отметить, что делать количественные оценки степени «конденсированности» или графитирования продуктов плазмохимической обработки алканов путем сравнения интенсивностей ИК-НПВО-полос поглощения, принадлежащих колебаниям ароматических и алифатических С-Н, с интенсивностью полос, принадлежащих валентным колебаниям сопряженных фрагментов  $-C=C-$  или бензольных колец, следует с большой осторожностью (если это вообще возможно). К сожалению, истинные графено-подобные молекулярные фрагменты обладают аномально высоким показателем преломления в ИК-области спектра при частотах вблизи  $1600\text{ см}^{-1}$  (полоса G в спектрах КР). Поэтому, при попытках записать ИК-спектр на пропускание даже сверхтонких пленок графена наблюдается полное поглощение, а при попытках записать ИК-спектр НПВО обычно соответствующая полоса поглощения оказывается до неузнаваемости искажена из-за аномальной дисперсии показателя преломления на подходе к этой полосе поглощения. Обычно полоса поглощения вблизи  $1600\text{ см}^{-1}$  по своей форме напоминает первую производную и требует обработки с помощью преобразования Крамерса-Кронига, что, однако, не гарантирует успеха, поскольку, в принципе, эта полоса представляет собой неоднозначную суперпозицию полосы т.н. «плазмонного резонанса» графена с полосой тривиального ИК-поглощения ароматических или ненасыщенных  $C=C$  молекулярных фрагментов. Более детально исследовать полученные продукты на количественное соотношение в них графено-подобных и неконденсированных структур мы планируем в следующих работах.

Таким образом, в представленном на рис. 3.11 регионе «е» находятся зарегистрированные методом НПВО с использованием кристалла Ge (показатель преломления 4.0) ИК-полосы поглощения, принадлежащие, главным образом, валентным колебаниям ароматических и ненасыщенных углеводородных структур. В частности, под огибающей широкой интенсивной полосы в этом регионе могут находиться полосы

поглощения, принадлежащие валентным колебаниям C=C в алкенах (1680–1630 см<sup>-1</sup>), а также колебаниям бензольного кольца в ароматических соединениях – полосы при 1615–1590 см<sup>-1</sup> и в интервале 1515–1485 см<sup>-1</sup>.

Наконец, в регионе «I» спектров на Рис.3.11 находятся полосы поглощения, принадлежащие разнообразным деформационным колебаниям различных молекулярных фрагментов, которые так или иначе упоминались ранее. В частности, здесь находятся внеплоскостные деформационные («веерные») колебания CH<sub>2</sub> винильных соединений CH=CH<sub>2</sub> (950–900 см<sup>-1</sup>), внеплоскостные деформационные колебания C-H 1,2,4-тризамещенных бензолов (890–805 см<sup>-1</sup>), внеплоскостные деформационные колебания C-H 1,3,5-тризамещенных бензолов (850–830 см<sup>-1</sup>), внеплоскостные деформационные колебания C-H тризамещенных алкенов CH=C (850–790 см<sup>-1</sup>), внеплоскостные деформационные колебания C-H *para*-дизамещенных бензолов (830–810 см<sup>-1</sup>), внеплоскостные деформационные колебания C-H монозамещенных бензолов (770–690 см<sup>-1</sup>), маятниковые колебания CH<sub>2</sub> в метиленовых цепях -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- алифатических углеводов (740–720 см<sup>-1</sup>), внеплоскостные деформационные колебания CH в *cis*-дизамещенных алкенах (730–665 см<sup>-1</sup>) и внеплоскостные деформационные колебания OH в фенолах Ar-OH (720–600 см<sup>-1</sup>). Таким образом, ИК-спектры НПВО однозначно свидетельствуют (хотя и на качественном уровне), что обработка алканов СВЧ-плазмой ведет к интенсивной ароматизации и образованию разнообразных ненасыщенных молекулярных фрагментов.

### 3.3 Анализ жидких продуктов

Первое, что на себя обращает внимание, это то, что все жидкие углеводороды, первоначально бесцветные, после плазмохимической обработки меняют свой цвет на желто-коричневый. Для примера на рис.3.12 показаны образцы *n*-гептана до и после эксперимента (после выделения твердых частиц центрифугированием).



**Рис. 3.12** Жидкий *n*-гептан до (слева) и после (справа) обработки разрядом (после удаления твердых частиц центрифугированием).

Поэтому методом ГХ/МС были исследованы углеводороды до и после проведения эксперимента. Результаты для *n*-гептана приведены в таблице №2. Такие примеси как 2-метилгексан, 3-метилгексан, разветвленный алкан C<sub>8</sub>, возможно, присутствуют из-за растворителя класса чистоты не HPLC grade, либо изначально загрязненной пробы углеводорода.

**Таблица №2** Результаты анализа состава *n*-гептана методом ГХ/МС до и после обработки в СВЧ разряде

Вещество	До обработки		После обработки	
	Время выхода вещества, мин	Площадь пика, концентрация, %	Время выхода вещества, мин	Площадь пика, концентрация, %
2-метилгексан	0.91	0.67	0.91	0.62
3-метилгексан	0.94	1.87	0.94	1.76
разветвленный алкан C <sub>8</sub>	1.01	1.45	1	1.39
<i>n</i> -гептан	1.07	96.01	1.07	96.23

Видно, что составы углеводорода до и после СВЧ – обработки не отличаются. Аналогичные результаты были получены для всех исследованных углеводородов.

Поэтому следующим шагом было проведение концентрирование пробы, а именно испарение углеводорода в термостате в интервале температур  $T_{кип.ув} - T_{кип.ув} + 5^{\circ}C$ . После выпаривания углеводорода на стенках колбы оставался желтый осадок, который был проанализирован методом ГХ/МС (Рис.3.13 и таблица №3).

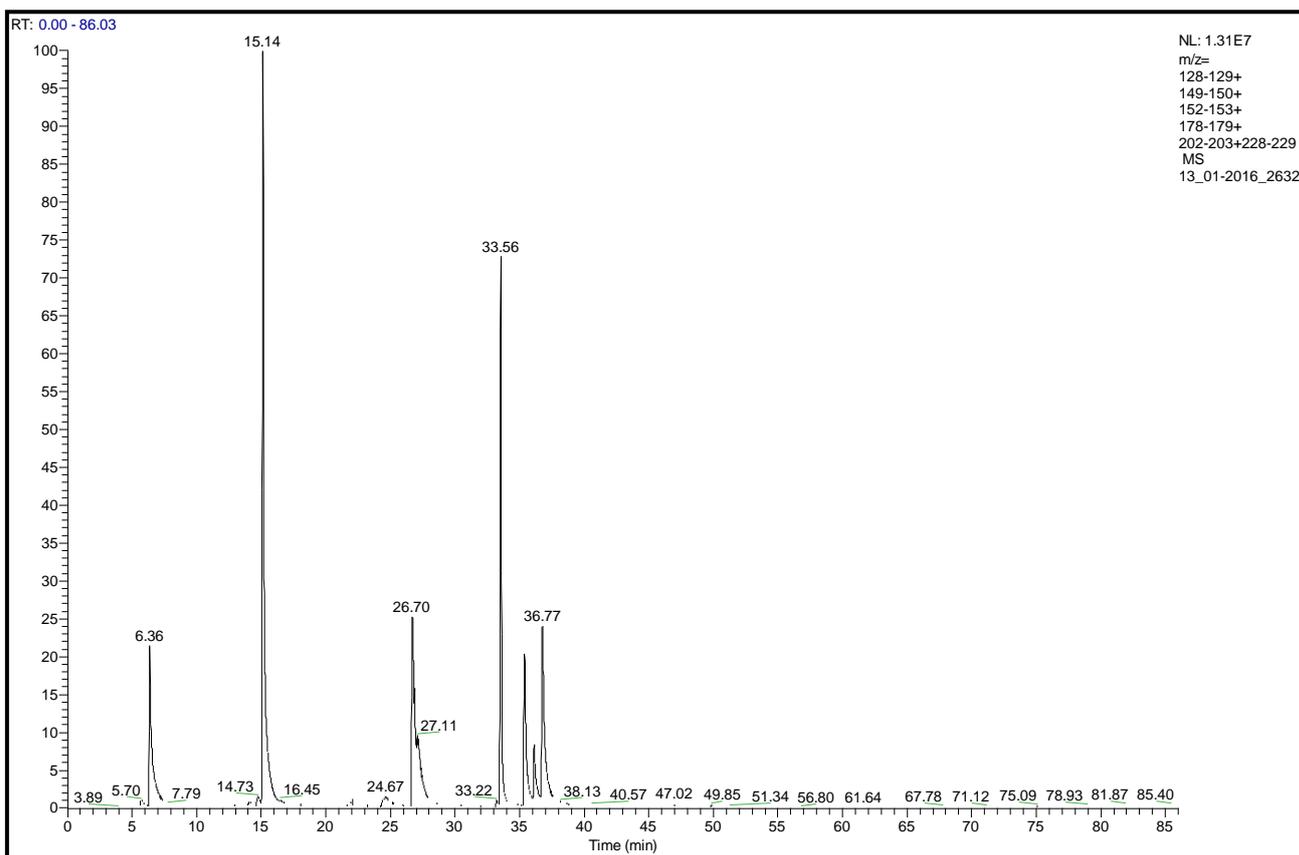


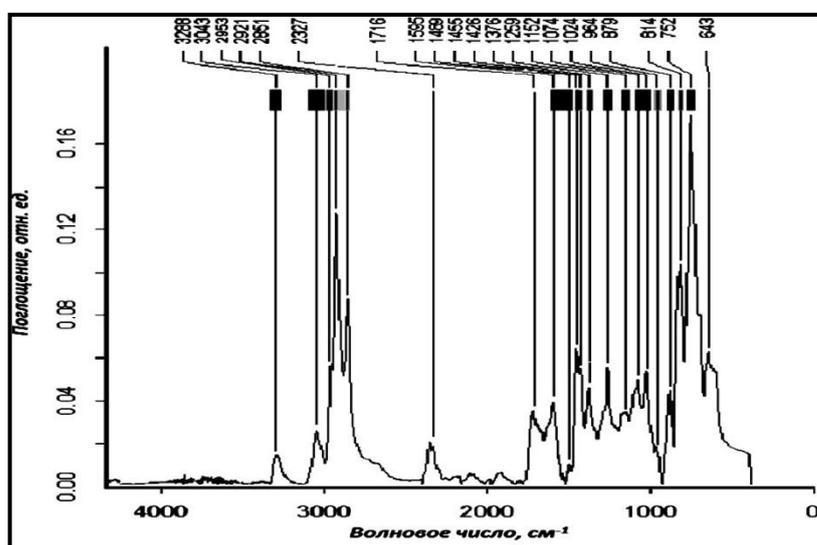
Рис.3.13 Спектр ГХ/МС выпаренного образца

Таблица №3 Результаты анализа ГХ/МС выпаренного образца

Время выхода вещества,	Площадь пика,	Вещество
5.7	0.48	$C_{10}H_8$
<b>6.36</b>	<b>10.16</b>	<b>Нафталин (<math>C_{10}H_8</math>)</b>
13.17	0.5	Бифенил ( $C_{12}H_{10}$ )
14.03	0.4	$C_{12}H_{10}$
14.73	0.44	Аценафтен ( $C_{12}H_{10}$ )
<b>15.14</b>	<b>31.23</b>	<b>Аценафтилен (<math>C_{12}H_8</math>)</b>
23.35	0.31	$C_{14}H_{10}$
24.67	1.31	$C_{14}H_{10}$
26.7	10.77	Фенантрэн ( $C_{14}H_{10}$ )
27.11	5.39	Антрацен ( $C_{14}H_{10}$ )
33.22	0.15	Фенилнафталин ( $C_{10}H_7-C_6H_5$ )
<b>33.56</b>	<b>15.47</b>	<b>Диоктилфталат (<math>C_6H_4(COOC_8H_{17})_2</math>)</b>
35.38	7.41	Флуорантен $C_{16}H_{10}$
36.13	3.6	Пирен ( $C_{16}H_{10}$ )
36.77	11.98	Дибензопентален
44.88	0.12	$C_{18}H_{10}$
47.02	0.32	$C_{18}H_{12}$

Вещества, которые соответствуют пикам: 6,36 –нафталин, 15,14 – аценафтилен, 33,56 – диоктилфталат, имеют окрас от светло желтого до коричневого цвета. Они могут давать окраску углеводородов после СВЧ плазменной обработки. Нафталин и аценафтилен при комнатной температуре являются кристаллами.

Выпаренный осадок жидкой фазы также был исследован при помощи ИК-Фурье спектроскопии. Спектр ИК-Фурье спектроскопии приведен на рис.3.14. Наличие пиков слабой интенсивности в интервале  $3080-3030\text{ см}^{-1}$ , и полос средней интенсивности в области  $1600-1440\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие в образце незамещенных полиароматических соединений типа нафталина и фенантрена. Также наличие полосы малой интенсивности при  $3288\text{ см}^{-1}$  и полос средней интенсивности при  $1595$  и  $1490\text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать о присутствии в осадке азотсодержащих ароматических соединений типа пиролов.

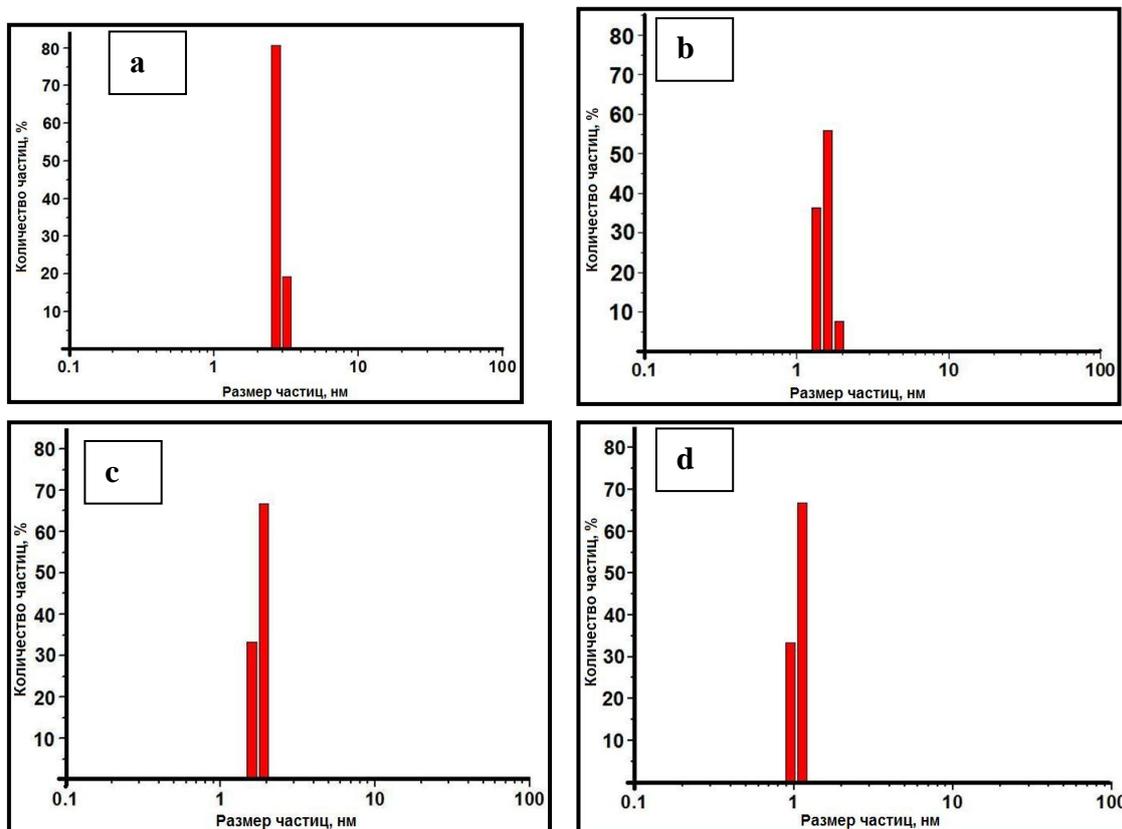


**Рис.3.14 Спектры ИК-Фурье спектроскопии выпаренного образца жидкой фазы после обработки *n*-гептана в СВЧ-разряде**

Обращает на себя внимание присутствие кислородсодержащих частиц, несмотря на то, что опыты проводились в бескислородной среде. Причинами появления следовых количеств таких соединений может быть как то, что перед анализом образец находился в среде воздуха (этим, в частности, объясняется и присутствие кислорода в проанализированной твердой фазе [161]). Вторая причина может быть в том, что перед опытами жидкость не подвергалась дэаэрации, и могла содержать растворенные газы. Но нужно заметить, что эти соединения содержатся в следовых количествах. В известных опытах с *n*-гексаном и *n*-гептаном, предварительно очищенных от окклюдированного воздуха, таких продуктов не наблюдалось [162]. В *n*-гептане наблюдались фенилэтин ( $\text{C}_8\text{H}_6$ ), стирол, 1,3,5,7-циклооктатераен ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ), этилбензол ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ), нафталин ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ), 4-пропилгептан ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ) [7].

Заметим, что ранее в [163] в жидком *n*-гептане после обработки разрядом были обнаружены следовые количества полиароматических соединений. Можно было бы предположить, что эти соединения являются прекурсорами образования твердых частиц в жидкой фазе. Это вопрос принципиальный: где же образуются твердые частицы, в плазме, или в жидкости? В [161] на основе анализа экспериментальных результатов было показано, что предпочтительным механизмом является образование частиц в плазме в газовом пузыре. Они переносятся в жидкость и конвективными потоками, вызванными нагревом жидкости, распределяются по ее объему.

Окраску жидкости могут давать и наночастицы с размерами 1-10 нм, оставшиеся в ней после центрифугирования. Известно, что растворы с фуллеренами имеют такой же цвет [164]. Раствор представляется истинным раствором, в котором не заметно рассеяния света на частицах. Для определения возможности существования наночастиц таких размеров, были проведены измерения методом динамического светорассеяния. Некоторые результаты показаны на рис.3.15. Поскольку обнаруженные методами ГХ/МС и ИК-спектроскопии соединения не могут давать сигнала динамического светорассеяния, то присутствие наночастиц малых размеров можно считать установленным.



**Рис. 3.15** Диаграммы динамического светорассеяния некоторых углеводородов после плазмохимической обработки и центрифугирования: а) *n*-гексан  $d=2,49$  нм, б) *n*-гептан  $d=2,49$  нм, в) изооктан  $d=1,6$  нм, г) *n*-декан  $d=1$  нм

Образование наночастиц таких размеров было обнаружено и в других разрядах в жидкости. Например, частицы размерами 5-10 нм были получены в импульсном разряде в многоэлектродной системе в этаноле [165].

### 3.4. Анализ газофазных продуктов

Прежде всего, был проведен детальный анализ газофазных продуктов микроволнового разряда в жидком *n*-гептane. Методика анализа и используемое оборудование приведены в разделе 2.6. Целью было определение основных газофазных продуктов для упрощения процедуры дальнейшего анализа. Результаты приведены в таблице 4. Видно, что основными продуктами являются  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ . Кроме того, в пробе находится большое количество *n*-гептана ( $n-C_7H_{16}$ ). Как показали расчеты [166, 167], при наблюдаемых температурах в разряде происходит практически полное разложение *n*-гептана. Поскольку проба отбиралась из пространства над поверхностью жидкости, пары *n*-гептана появляются в результате испарения жидкого углеводорода. Заметим, что сходный состав основных продуктов со сходным относительным распределением концентраций наблюдался в микроволновом разряде в жидких углеводородах [168, 169].

Определенный состав основных продуктов позволяет упростить методику дальнейших анализов и использовать для анализа только детектор по теплопроводности.

**Таблица №4 Результаты анализа газофазных продуктов СВЧ-разряда в жидком *n*-гептане**

Продукты газовой фазы	объемн. %	масс. %
<b><math>H_2</math></b>	<b>60,6</b>	<b>7,13</b>
<b><math>CH_4</math></b>	<b>4,30</b>	<b>4,02</b>
$C_2H_6$	0,279	0,489
<b><math>C_2H_4</math></b>	<b>7,61</b>	<b>12,45</b>
$C_3H_8$	0,020	0,052
$C_3H_6$	0,317	0,779
<b><math>C_2H_2</math></b>	<b>18,70</b>	<b>28,39</b>
$CH_2CCH_2$ allene	0,028	0,067
<i>iso</i> - $C_4H_{10}$	0,000	0,000
<i>n</i> - $C_4H_{10}$	0,0009	0,0031
<i>trans</i> - $C_4H_8$	0,0007	0,0024
$C_4H_8-1$	0,032	0,105
<i>iso</i> - $C_4H_8$	0,0003	0,0010
<i>cis</i> - $C_4H_8$	0,0006	0,0019
<i>neo</i> - $C_5H_{12}$	0,0000	0,0000
cyclopentane	0,0004	0,0018
<i>iso</i> - $C_5H_{12}$	0,0009	0,0038
$C_3H_4-1$ methylacetylene	0,106	0,247
<i>n</i> - $C_5H_{12}$	0,0018	0,0074

C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -1,3	0,034	0,106
3-methyl-1-butene	0,0002	0,0007
cyclopentene	0,0000	0,0000
<i>trans</i> -2-pentene	0,0001	0,0006
2-methyl-2-butene	0,0003	0,0012
1-pentene	0,0047	0,0193
2-methyl-1-butene	0,0000	0,0002
<i>cis</i> -2-pentene	0,0001	0,0004
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -2 dimethylacetylene	0,0002	0,0007
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> vinylacetylene	0,0683	0,2073
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -1 ethylacetylene	0,0021	0,0068
2,2-dimethylbutane	0,0000	0,0000
methylcyclopentane	0,0000	0,0000
cyclohexane	0,0005	0,0027
2,3-dimethylbutane	0,0001	0,0004
2-methylpentane	0,0000	0,0001
3-methylpentane	0,0000	0,0000
cyclopentadiene	0,0032	0,0125
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,0003	0,0017
isoprene	0,0000	0,0000
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> diacetylene	0,121	0,354
<i>trans</i> -2-hexene	0,0000	0,0001
cyclohexene	0,0001	0,0003
1-hexene	0,0000	0,0000
<i>cis</i> -2-hexene	0,0000	0,0000
<b><i>n</i>-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub></b>	<b>7,73</b>	<b>45,1</b>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> benzene	0,0045	0,0205
toluene	0,0001	0,0005
Other C5 - C8	0,0676	0,3905
Sum	100,000	100,0000

Содержание водорода в продуктах различных водородов варьируется в интервале 66-74%, ацетилена 16-20%, метан 1-5%, этилен 3-7% . В разряде в ароматических соединениях метан и этилен образуются в малых количествах (Таблица №5).

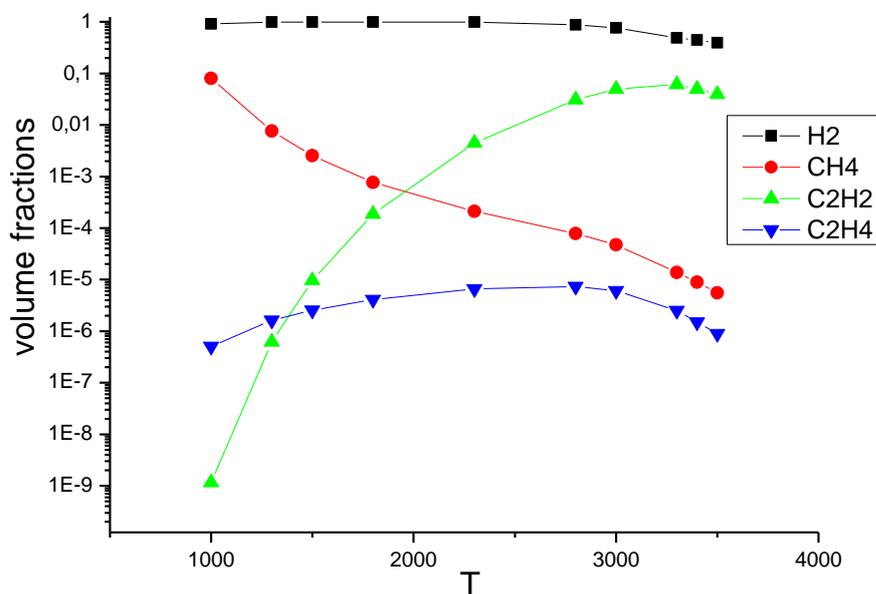
**Таблица №5. Соотношение газовых продуктов в зависимости от используемых углеводородов.**

Водород, %	Метан, %	Этилен, %	Ацетилен, %
<b>Нефрас С2 80/120</b>			
65,5	6	8,6	19,9
<b>Циклогексан С<sub>6</sub>Н<sub>12</sub></b>			
73,4	0	9,1	17,5
<b><i>n</i>-Гептан С<sub>7</sub>Н<sub>16</sub></b>			
71,2	3	7,8	18
<b>Октан С<sub>8</sub>Н<sub>18</sub></b>			
72	2,2	7,5	18,3
<b>Изооктан С<sub>8</sub>Н<sub>16</sub></b>			
71	6,2	4,1	18,7
<b>Декан С<sub>10</sub>Н<sub>22</sub></b>			

71,7	1,7	6,3	20,3
<b>Пентадекан C<sub>15</sub>H<sub>32</sub></b>			
67,6	1,3	6,1	25
<b>Цетан C<sub>16</sub>H<sub>34</sub></b>			
65,6	0,4	5,5	28,5
<b>Бензол C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>			
88,8	0	0	11,2
<b>Толуол C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub></b>			
86,1	1,8	0	12,1
<b>Орто-Ксилол C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>			
76,4	3,6	5,6	14,4

### 3.5 Результаты математического моделирования

Плазма СВЧ разряда в жидких углеводородах является неравновесной. Поэтому трудно ожидать, что термодинамические расчеты дадут результаты, совпадающие с результатами экспериментов по определению состава газофазных продуктов. Это подтвердили проведенные нами термодинамические расчеты по стандартному коду TERRA. Некоторые результаты приведены на рис 3.16 Видно, что состав газофазных продуктов качественно отличается от измеренных и приведенных в параграфе 3.4.



**Рис. 3.16** Результат термодинамического анализа

Поэтому для исследования параметров плазмы была построена двумерная самосогласованная осесимметричная модель СВЧ разряда с цилиндрической рабочей камерой, внутри которой находится цилиндрический стакан с кварцевыми стенками

(схематически камера изображена на рис.3.17). Внутри стакана находится жидкий *n*-гептан. Энергия от СВЧ источника подводится по коаксиальному кабелю.

Участок ABC пронизаем для СВЧ волны и не пронизаем для жидкости и пара. Имеется небольшая цилиндрическая каверна ОАВ. В начальный момент нижняя часть каверны заполнена перегретым паром. Она является зародышем пузыря перегретого пара, участвующего в дальнейшем процессе кипения. В пузыре возникает плазма в газообразном *n*-гептане, что приводит к локальному нагреву и росту пузыря, как из-за увеличения температуры, так и интенсивного испарения углеводорода. Положение границы между жидкой и газовой фазой меняется со временем.

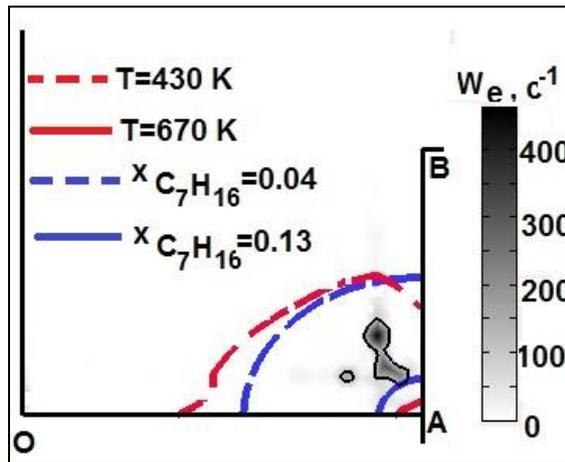
Расчеты проводились на основе самосогласованной модели, включающей в себя систему уравнений Навье-Стокса для двухфазного дозвукового потока несжимаемой жидкости и сжимаемого газа, уравнение теплопроводности, уравнения Максвелла для СВЧ поля, уравнение Больцмана для электронов плазмы и уравнения баланса для концентрации электронов и весовой доли *n*-гептана в паровой и жидкой фазах. Использовалась брутто схема разложения *n*-гептана.

Для расчета термической диссоциации предварительно были проведены 0-мерные расчеты по полной кинетической схеме [170] и получено выражение для зависимости константы брутто-реакции разложения гептана от газовой температуры. Она записывалась в виде  $k_T = 6.85 \times 10^{-12} \exp(14461/(T - 200))$ , с<sup>-1</sup>. Для расчета коэффициента скорости диссоциации гептана под действием электронного удара использовалось сечение возбуждения оптически разрешенных переходов, приведенное в [171]. При этом считалось, что этот процесс обязательно ведет к диссоциации [171]. Для расчета функции распределения электронов по энергии ввиду отсутствия полного набора сечений для *n*-гептана мы использовали набор сечений для пропана [172]. В [173] было показано, что константа скорости термической диссоциации *n*-гептана значительно превышает константу под электронным ударом, оцененную при максимальных значениях СВЧ поля и концентрации электронов, полученных в наших расчетах, при газовых температурах, превышающих 1300 К.



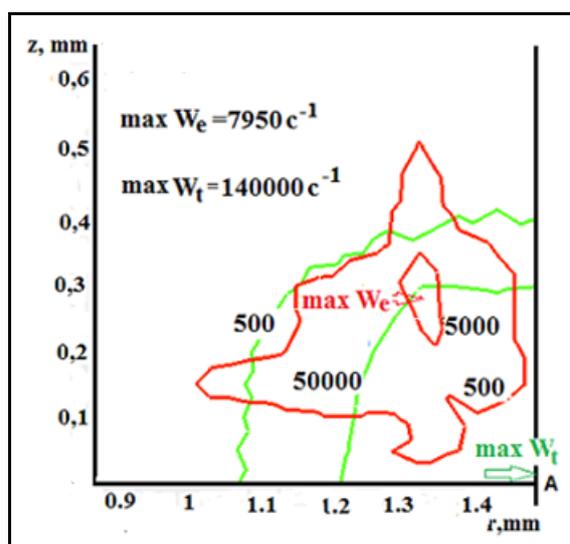
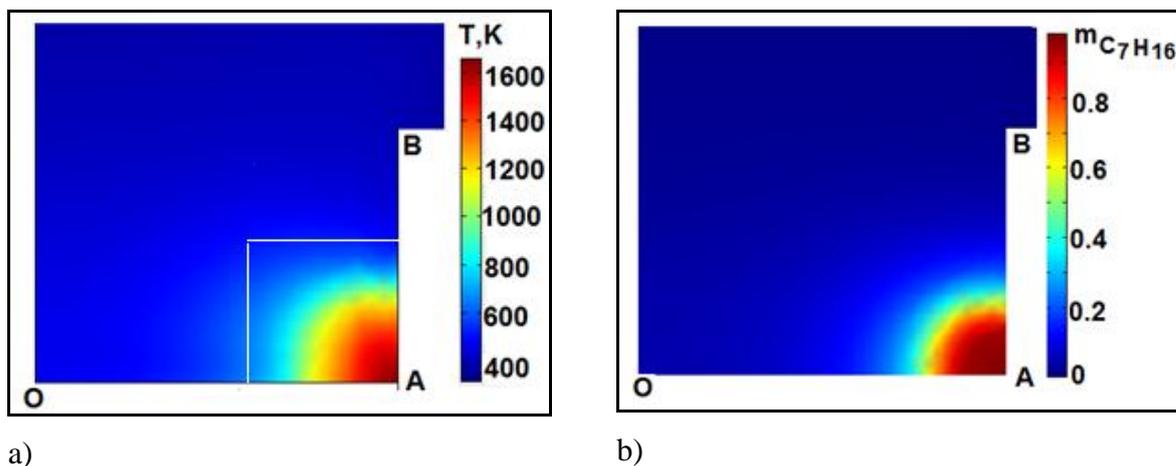
Рис.3.17 Область расчета и распределение жидкой и паровой фаз *n*-гептана в начальный момент времени. Участок ABC проницаем для СВЧ волны и непроницаем для *n*-гептана.  $|OA| = 1.5$  мм (радиус центрального проводника коаксиального волновода),  $|AB| = 1$  мм,  $|BC| = 6$  мм.

На рис. 3.18 показано пространственное распределение скорости изменения массовой доли гептана  $m_{C_7H_{16}}$  под действием электронного удара  $W_e$  в момент времени  $t = 4 \times 10^{-3}$  с. Здесь  $W_e = m_{C_7H_{16}} n_e k_e (E_{mw}/N)$ ,  $s^{-1}$ ,  $n_e$  - концентрация электронов,  $k_e$  - коэффициент скорости диссоциации гептана под действием электронного удара,  $E_{mw}$  - амплитуда СВЧ-поля,  $N$  - суммарное число частиц. На том же рисунке показаны две изолинии для температуры газа и две изолинии для величины конверсии *n*-гептана  $x_{C_7H_{16}} = 1 - m_{C_7H_{16}}$ . Как видно температура газа не превышает 700 К и поэтому термическая диссоциация на таких временах ничтожно мала. Диссоциация под действием электронного удара в этот момент времени существенна в очень малой области вблизи электрода и степень диссоциации почти всюду не превосходит 5-6%. Это связано с тем, что СВЧ поле сосредоточено вблизи торца центрального электрода и очень резко падает вне его. Нагрев газа так же осуществляется в узкой области, в которой сосредоточено СВЧ поле (в окрестности точки А).



**Рис. 3.18.** Пространственное распределение скорости изменения массовой доли гептана  $m_{C_7H_{16}}$  под действием электронного удара  $W_e$  в области каверны (помечено серым цветом) и изолинии для температуры газа и степени конверсии *n*-гептана в момент времени  $t = 4 \times 10^{-3}$  с.

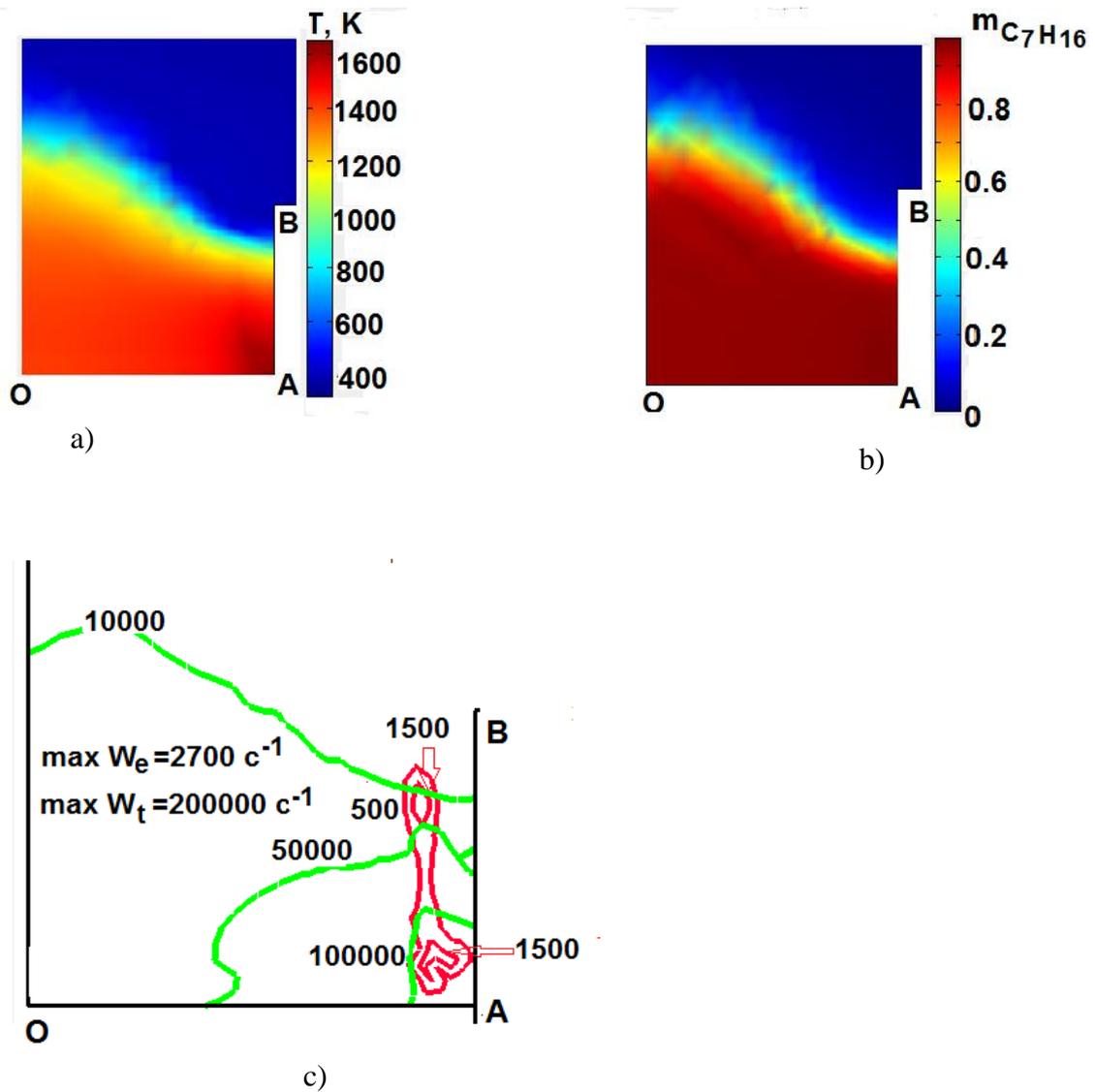
В дальнейшем за несколько миллисекунд происходит нагрев газа плазмой до температур, при которых сначала сравниваются скорости изменения массовой доли гептана  $m_{C_7H_{16}}$  за счет термической диссоциации  $W_t = k_T \cdot m_{C_7H_{16}}$  и изменения массовой доли гептана  $m_{C_7H_{16}}$  под действием электронного удара  $W_e$ . Затем, уже на временах  $t = 6 \times 10^{-3}$  с, первая начинает преобладать (рис. 3.19с). Так как характерные времена теплопроводности больше времен нагрева за счет СВЧ поля, диссоциация по-прежнему происходит только вблизи электрода (точка А) (рис. 3.19а, 3.19б).



**Рис.3.19** Пространственное распределение температуры газа (а), степени конверсии *n*-гептана (б) и изолинии для  $W_e$  (красные линии) и  $W_t$  (зеленые линии) (с) в момент времени  $t = 6 \times 10^{-3} c$  в области, ограниченной белыми линиями на рис.3.а.

Дальнейший нагрев газа ограничивается эндотермичностью реакции разложения *n*-гептана и максимальная температура газа не превосходит 1700 К (рис. 3.20а). Эта температура согласуется с газовой температурой, полученной ранее из обработки полос Свана в эмиссионных спектрах. Конвекция и теплопроводность приводит к выравниванию температуры внутри каверны (рис. 3.20а). Диссоциация гептана осуществляется только термически (рис. 3.20с).

Таким образом, показано, что роль электронного удара в диссоциации исходного углеводорода значительна на временах до  $10^{-3}$  секунды, когда температура газа меньше 1200 К. На больших временах из-за нагрева газа основную роль играет термическая диссоциация.



**Рис.3.20** Пространственное распределение температуры газа (а), степени конверсии  $n$ -гептана (б) и изолинии для  $W_e$  (красные линии) и  $W_t$  (зеленые линии) (с) в момент времени  $t = 10^{-2}$  с.

Моделирование позволило изучить тепловые процессы в системе, приводящей к образованию газовых пузырей при возбуждении разряда, а также определить характерные времена и динамику процесса парообразования. Последние величины сопоставлялись с результатами экспериментов. Кроме того, было показано, что роль электронного удара значительна на временах до  $10^{-3}$  секунды, в дальнейшем основную роль играет термическая диссоциация, когда температура превышает 1200 К (рис. 3.21 и рис. 3.22). Это же позволило объяснить, почему в спектрах излучения разряда не видны линии излучения водорода: на больших временах излучение образовавшихся молекул  $C_2$  существенно превышает интенсивность излучения водорода.

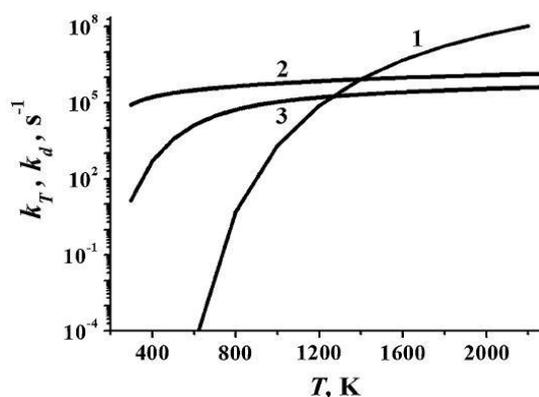


Рис. 3.21 Константы термической диссоциации (кривая 1) и разложения под действием электронного удара (кривые 2 и 3). Кривые 2 и 3 соответствуют СВЧ полю  $1,5 \cdot 10^4$  В/см и  $5 \cdot 10^3$  В/см при  $n_e = 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, соответственно.

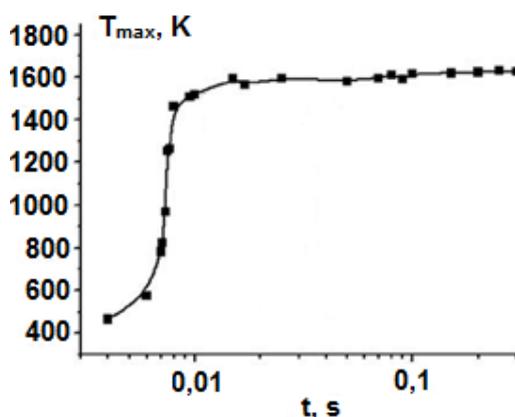


Рис.3.22 Зависимость максимальной температуры от времени

### 3.6. Влияние аргона на параметры разряда и состав газовых продуктов

В рамках решения задачи об управлении химической активностью плазмы исследована система с барботированием аргона. Проведен сравнительный анализ спектров разряда, а также основных газофазных продуктов без аргона и с ним.

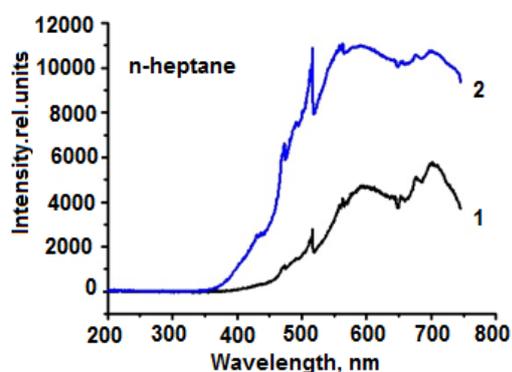


Рис.3.23а Эмиссионный спектр СВЧ разряда в жидком *n*-гептане. 1 – в чистом *n*-гептане, 2 – в *n*-гептане с углеродными частицами (после предыдущего процесса)

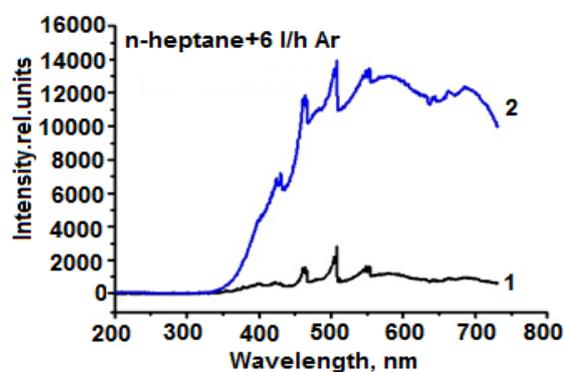


Рис. 3.23б Эмиссионный спектр СВЧ разряда в жидком *n*-гептане в присутствии Ar (6,7 л/ч). 1 – в чистом *n*-гептане, 2 – в *n*-гептане с углеродными частицами (после предыдущего процесса)

На рисунках 3.23а, 3.23b приведены два спектра. Один из них получен при первом зажигании разряд, второй, при последующем зажигании разряда, без замены жидкого углеводорода. Видно, что при повторном зажигании разряда непрерывный спектр излучения твердых частиц значительно выше. Это, на первый взгляд, не понятно. Исследование жидкого *n*-гептана до и после проведения эксперимента показало, что состав углеводорода практически не изменился [174]. Перед анализом углеводород очищался от углеродсодержащих частиц центрифугированием. После эксперимента в жидком *n*-гептане обнаружены лишь следовые количества новых соединений. Поэтому результаты спектральных исследований для разных зажиганий разряда не должны были бы различаться. На наш взгляд, наблюдаемое изменение спектров излучения связано с образованными в разряде углеродсодержащими частицами.

Образованные во время разряда твердые углеродсодержащие частицы переносятся из разряда в жидкость и конвективными потоками распределялись по ее объему [61]. Это сопровождается несколькими эффектами.

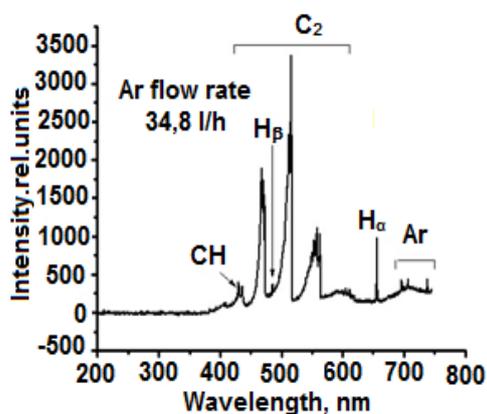
Хотя состав жидкого *n*-гептана практически не изменялся после проведения опыта, но, тем не менее, каждый повторный опыт проводился в уже не в чистом *n*-гептане, а в гептане с углеродсодержащими частицами, причем концентрация последних росла от опыта к опыту. Газовая среда в плазменном пузыре при первом зажигании разряда образуется при испарении чистого углеводорода, а при повторном включении – углеводорода с углеродсодержащими частицами. Это означает, что среда обогащается углеродом, что увеличивает интенсивность образования твердых частиц. Поэтому каждый повторный разряд происходит в среде с отличающимся от предыдущего составом. При непрерывном горении разряда происходит тоже самое, а именно, разряд поддерживается в среде с изменяющимся во времени составом испаряющейся границы. При барботировании аргона эффект слабее, поскольку среда оказывается разбавленной поступающим аргоном.

Второй эффект, важный для спектроскопии, связан с тем, что регистрируемое излучение разряда проходит через слой углеводорода, который первоначально прозрачен в видимой части спектра. Поскольку жидкость насыщалась твердыми частицами, то, начиная с некоторой концентрации частиц, жидкость с частицами начинает играть роль ослабителя интенсивности излучения и степень ослабления растет от опыта к опыту. При этом состав излучения не изменяется, и изменяется только его интенсивность. Это подтверждается экспериментами и для того, чтобы зарегистрировать начальную стадию разряда пришлось использовать внешний ослабитель для излучения разряда высокой интенсивности.

Кроме этого, по мере накопления углеродсодержащих частиц в жидком углеводороде растет поглощение СВЧ энергии в нем (поглощением СВЧ энергии в чистом *n*-гептане можно пренебречь, поскольку тангенс потерь в нем порядка  $10^{-4}$ ) и разряд погасает из-за уменьшения напряженности СВЧ поля в окрестности конца антенны. При непрерывном горении разряда это происходило через 2-3 минуты после зажигания разряда в зависимости от величины падающей мощности.

Таким образом, нестационарность разряда связана не только с процессами образования газового пузыря с плазмой и его динамикой, но и с изменением состава испаряющейся жидкой стенки газового пузыря в течение горения разряда и связанного с этим изменением состава газовой фазы в пузыре.

При больших расходах аргона структура спектра качественно меняется (рис. 3.24). В нем появляется излучение линии  $H_{\alpha}$  (порог 12.09eV), а при увеличении расхода аргона, также  $H_{\beta}$  (порог 12.75 eV) и линий излучения аргона с порогами порядка 13.3 eV. Кроме того, падает интенсивность излучения континуума, что связано с уменьшением скорости образования углеродсодержащих частиц из-за разбавления паров углеводорода аргоном. Заметим, что и эффект, который иллюстрирует рис. 3.23 тоже пропадает и спектры разряда, полученные при повторных включениях, практически совпадают.



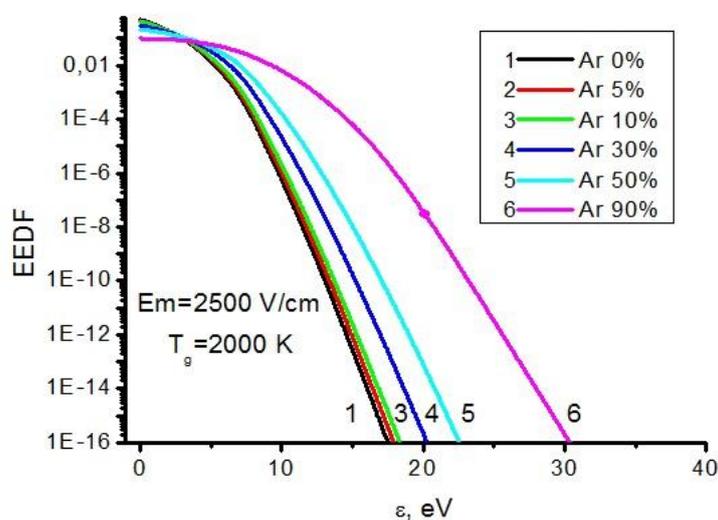
**Рис. 3.24 Эмиссионный спектр СВЧ разряда в жидком *n*-гептане в присутствии Ar (34.8 л/ч).**

Моделирование полос излучения Свана позволило получить вращательную и колебательную температуры. Для обработки спектров использовалась методика, описанная в [175]. Оказалось, что рассчитанные температуры совпадали для разряда в чистом *n*-гептане и в системе с барботированием аргона, а также при использовании антенн двух диаметров (соответственно и разных падающих мощностях). Эти значения были  $T_{rot} = 2000 \pm 300$  К,  $T_v = 5000-7000$  К. Сходные температуры были получены в [176] в микроволновом разряде в жидких углеводородах при пониженном давлении.

При проведении анализа результатов использованы результаты расчетов функции распределения электронов по энергиям (EEDF) в смеси аргона с углеводородом.

Самосогласованный набор сечений для аргона взят из [177]. При расчете коэффициентов скоростей возбуждения излучения линий  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  использовались сечения из [178].

Для расчета ФРЭЭ в смеси углеводорода с аргоном необходимо знать состав смеси. Поскольку он не известен, расчеты делались для разного отношения концентраций аргона и углеводорода, которое изменялось от нуля до 90%. Пример рассчитанных ФРЭЭ показан на рис. 3.25. Видно, что при разбавлении углеводорода аргоном и сохранении напряженности СВЧ поля растет средняя энергия электронов и доля высокоэнергетичных электронов.

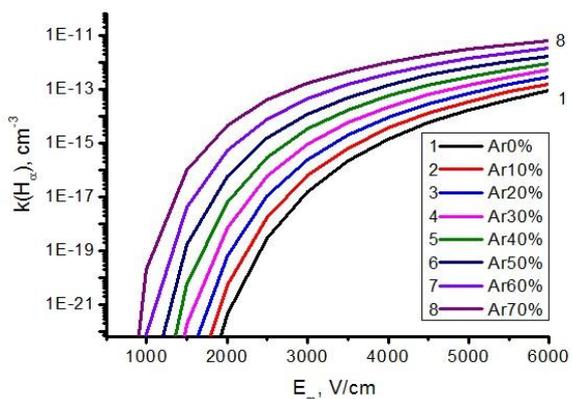


**Рис.3.25** Функция распределения энергии электронов в углеводороде, разбавленном аргоном при атмосферном давлении и газовой температуре 2000 К

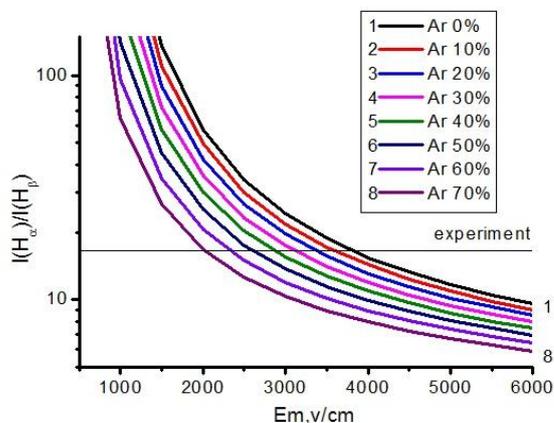
Отсутствие атомарных линий в спектре излучения разряда в микроволновом разряде без барботирования аргона объяснялось тем, что эти линии возбуждаются электронным ударом, а его роль заметна только на малых временах, когда газовая температура мала (не превышает 1000 К) [61]. При больших временах излучение атомарных линий значительно слабее излучения сильных полос Свана, основным каналом возбуждения которых является взаимодействие продуктов плазмохимических реакций. Появление линий в разряде с аргоном свидетельствует об увеличении роли электронного удара.

Рис. 3.26 показывает зависимость коэффициента прямого возбуждения атома Н электронным ударом в состоянии  $H(3d^2D)$ , ответственное за излучение линии  $H_\alpha$  (переход  $H(3d^2D \rightarrow 2p^2P^0)$ ) от напряженности СВЧ поля и концентрации углеводорода в плазме. В силу большого порога процесса диссоциативного возбуждения ( $\sim 17$  eV), в генерации

излучения  $H_\alpha$  им можно пренебречь. Видно, что разбавление углеводорода аргоном на порядки величины увеличивает коэффициент скорости возбуждения излучения линии  $H_\alpha$ . Для линии  $H_\beta$  (переход  $H(4d^2D \rightarrow 2p^2P^0)$ ) зависимость еще сильнее из-за большего порога возбуждения.



**Рис. 3.26. Коэффициенты возбуждения электронного удара излучения  $H_\alpha$  при различном содержании аргона в углеводороде и силе СВЧ поля**



**Рис. 3.27 Отношение коэффициентов возбуждения электронного удара излучения  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  при различном содержании аргона в углеводороде и силе СВЧ поля**

Несмотря на сильную зависимость коэффициентов скоростей возбуждения от состава плазмы, зависимость их отношения значительно слабее. Это позволяет использовать расчеты ФРЭЭ для оценки напряженности СВЧ поля в плазме по отношению измеренных интенсивностей излучения линий  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  и их рассчитанного отношения с помощью уравнения Больцмана. Используется корональная модель излучения, в котором возбуждение излучающего состояния происходит электронным ударом из основного состояния, а девозбуждение происходит при излучении. Рассчитанные отношения и измеренное отношение интенсивностей излучения показаны на рис. 3.27. Экспериментальные данные получены с помощью спектра, приведенного на рис. 3.24.

Из рис. 3.27 видно, что значения напряженности микроволнового поля в разряде находятся в диапазоне 2000-4000 В/см. Поскольку состав плазмы не известен, то обоснованно сузить коридор определенных значений поля вряд ли представляется возможным. Напомним, что эти значения получены из усредненного по времени и пространству спектру излучения разряда. Поскольку разряд неоднороден и максимальные напряженности микроволнового поля достигаются вблизи конца антенны, именно эта область дает наибольший вклад в излучение разряда и именно к ней можно отнести оцененные микроволновые поля.

Исследование основных продуктов разряда в системе с пропусканьем аргона через канал в антенне и без него показало, что состав основных продуктов остается неизменным. Основным продуктом является водород, продуктом с минимальной концентрацией является метан. Этилен и ацетилен имеют близкие концентрации с преобладанием ацетилена. Пример распределения продуктов показан в Таблице 6.

**Таблица №6 Распределение основных продуктов в СВЧ-разряде в жидком *n*-гептане с и без барботажа аргона**

Ar, l/h	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
0	1	0,059	0,184	0,269
6.8	1	0,049	0,233	0,306
17.3	1	0,037	0,264	0,340
36.8	1	0,040	0,184	0,281

## ГЛАВА 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЧ-РАЗРЯДА В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ

Запасы тяжелой и высоковязкой нефти составляют порядка 80% общемировых нефтяных ресурсов [179]. По разведанным запасам тяжелой нефти Россия занимает третье место в мире после Канады и Венесуэлы. При этом в связи с выработкой месторождений легких и средних нефтей в России и растущим потреблением нефти и нефтепродуктов доля высоковязких тяжелых нефтей, вовлекаемых в переработку, будет неизбежно возрастать [180]. С увеличением плотности нефти в ней увеличивается содержание смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомов и металлов [181]. Присутствие в значительных количествах именно этих компонентов приводит к снижению атомного соотношения Н/С в нефтяном сырье, ухудшению его транспортных свойств, снижению стабильности (росту коллоидной нестабильности) и совместимости, увеличению коксуемости, склонности к образованию твердых отложений, коррозии оборудования [182].

Высокое содержание металлов, в частности ванадия и никеля, приводит к необратимой дезактивации катализаторов в результате отложения металлов на активной поверхности, блокировки порового пространства и разрушения структуры катализатора [182]. Помимо этого, образующиеся при переработке неорганические соединения ванадия способствуют интенсивному золотому заносу и высокотемпературной коррозии поверхностей оборудования, снижению срока службы дизельных и котельных установок, газовой коррозии активных элементов газотурбинных двигателей и росту экологически вредных выбросов в окружающую среду [183, 184].

Вместе с тем, металлы, в том числе редкие и редкоземельные, являются ценными попутными компонентами, содержание которых в нефтях и остатках их переработки может быть сопоставимо и даже превышать их содержание в рудных источниках [185]. Так, тяжелые нефти России являются потенциальным источником ванадиевого сырья, по качеству значительно превосходящего существующие в настоящее время рудные источники [186]. Ванадий относится к числу наиболее важных стратегических металлов вследствие его применения в производстве сталей и цветных сплавов, где он является незаменимым легирующим элементом [187].

Содержанием соединений некоторых ценных металлов (V, Ni, Mo, Co и др.) практически теряются при переработке тяжелого нефтяного сырья традиционными методами. Существующие методы выделения металлов из тяжелого нефтяного сырья (деасфальтизация, деметаллизация). Они либо не дают требуемой степени очистки сырья

от соединений металлов, либо их использование в промышленном масштабе экономически не целесообразно (многостадийные, энергозатратные и капиталоемкие).

Нами исследована задача возможности использования СВЧ разряда в тяжелых нефтях и продуктах их переработки для выделения концентрата ценных металлов.

Объектом исследования является остаток вакуумной дистилляции продукта гидроконверсии гудрона. Он имеет плотность  $1095 \text{ кг/м}^3$  и состоит примерно из 86% углерода и 10% водорода, а оставшиеся 4 % приходятся на серу, азот, кислород. Присутствуют также малые количества молибдена, ванадия и никеля и других металлов (см. первый столбец табл. 7). Исследуемый объект представляет особенный интерес для изучения, поскольку является продуктом процесса по концентрированию ценных металлов, содержащихся в тяжелых нефтях, тяжелых остатках переработки нефти, отработанных катализаторах, и применение плазменных методов может привести к дополнительному концентрированию металлов, что может оказаться экономически и технологически целесообразным.

Вязкость объекта велика и поэтому в экспериментах использовалось его разбавление растворителем «Нефрас С2 80/120» (использовалась смесь 70 % продукта гидроконверсии и 30 % растворителя). Кроме того, обрабатываемое вещество заливалось в реактор в разогретом состоянии ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ). Во время проведения эксперимента разогрев вещества происходил под действием плазмы и СВЧ излучения. Заметим, что при воздействии на образец СВЧ излучения без плазмы в течение 20 мин никаких изменений в его составе замечено не было. Это время значительно меньше продолжительности эксперимента с плазмой (2-3 мин).

Для анализа содержания металлов в конденсированных продуктах процесса использовался эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой (прибор ICPE-9000). Проба подготавливалась растворением в минеральных кислотах после озоления проб при  $450^\circ\text{C}$ .

Как и во всех предыдущих опытах с углеводородами, СВЧ разряд зажигался на конце антенны. Во время проведения опытов на электроде/антенне осаждалась древоподобная структура (рис.4.1), механизм образования которой пока до конца не ясен. Можно предположить, что осаждающиеся на конце антенны изменяют ее длину и осевшие частицы являются основанием для присоединения новых частиц. Заметим, что структура СВЧ поля у конца антенны в этом случае должна отличаться от структуры поля на чистой антенне.

Конденсированными веществами, которые анализировались после проведения экспериментов, были обработанный образец продукта гидроконверсии, сажа, улетевшая с

отходящими газами и материал, осажденный на антенне. Основным источником получения информации о параметрах плазмы в разрядах в жидкостях является эмиссионная спектроскопия. К сожалению, из-за сильного поглощения излучения в видимой области спектра обрабатываемым веществом, оптических измерений провести не удалось. Однако измерения, проведенные в [26] в различных углеводородах, включая вязкие масла, показали, что вращательная температура молекул  $C_2$  и равная ей при атмосферном давлении газовая температура практически не зависит от обрабатываемой жидкости и составляет примерно 1500 К.



**Рис. 4.1** Фотографии древовидной структуры, образованной на конце антенны после разряда в продукте гидроконверсии с разбавлением (30%) нефрасом.

Результаты анализов приведены в таблице №7:

**Таблица №7** Содержание металлов в исходном образце и конденсированных продуктах СВЧ разряда в объеме исходного образца

Элемент	Исходный материал	Твердый продукт на электроде
Al	0,0019	0,0068
Co	0,000047	0,0006
Cu	0,00065	0,0025
Fe	0,0019	0,034
Mo	0,067	0,98
Ni	0,0049	0,018
V	0,019	0,071
Zn	<0,000002	0,002

Анализ результатов из таблицы №7 показывает, что в саже содержание металлов меньше, чем в исходном образце, а в продукте после обработки содержание металлов не меняется. В то же время содержание металлов в материале, осажденном на антенне (рис. 4.1) значительно больше, чем в исходном материале и степень обогащения по разным металлам находится в пределах 10-20 раз. Заметим, что содержание алюминия и меди в обработанном и необработанном продукте практически одинаковое (табл. 7). Это может указывать на то, что доля этих металлов, которые могут поступать из материала камеры и антенны, незначительна.

Эта часть работы выполнена при финансовой поддержке государства РФ в лице Минобрнауки России. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований – RFMEFI57514X0060.

На представленный выше метод получен патент.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Созданы экспериментальные установки на основе резонансных антенн и с коаксиальным вводом энергии для выбора оптимального принципа создания СВЧ разряда в жидких углеводородах при атмосферном давлении. Показано, что коаксиальный ввод энергии в систему обладает преимуществами перед вводом энергии с помощью резонансных антенн.
2. Показано, что разряд в жидких углеводородах может использоваться для концентрирования (10-20 раз по сравнению с исходным материалом) ценных металлов из нефти и тяжелых продуктов нефтепереработки. Получен патент.
3. Впервые проведено комплексное экспериментальное исследование газофазных, твердых и жидких продуктов СВЧ разряда в жидких углеводородах (*n*-гексан, циклогексан, *n*-гептан, октан, изооктан, декан, ундекан, пентадекан, цетан, бензол, толуол, ортоксилол, нефрас С<sub>2</sub> 80/120) в условиях поддержания атмосферного давления над поверхностью жидкости.  
Установлено, что основными газофазными продуктами являются водород, метан, ацетилен и этилен, но их соотношение меняется в зависимости от типа углеводорода:
  - в ряду увеличения молекулярной массы алкана происходит увеличение выхода ацетилена и уменьшение выхода водорода (в ряду С<sub>7</sub>-С<sub>16</sub>, включая циклоалканы);
  - в ароматических соединениях преимущественно образуется водород и ацетилен;
  - в продуктах разряда в циклических (в случае исследованных циклоалканов) и ароматических соединениях без радикальных групп практически не содержится метан или этилен.
4. Установлено, что твердые углеродсодержащие продукты являются нанопорошками с размерами 50-100 нм, содержащими поврежденный графен. Состав жидкого углеводорода не изменяется, но в нем появляются наночастицы с размерами 1-2,5 нм.
5. Исследованы эмиссионные спектры СВЧ разряда в жидких углеводородах. Спектры излучения содержат полосы Свана (излучение молекулы С<sub>2</sub>) и широкополосный континуум. По спектру излучения полос Свана определены колебательная (7500-8500 К) и вращательная температуры (1700 К). В условиях экспериментов вращательная температура равна газовой температуре. Наблюдаемый континуум излучения связывается с излучением образовавшихся твердых частиц. В приближении черного тела определена их температура (3500-4500 К).
6. Впервые построена двумерная самосогласованная модель СВЧ разряда в жидком *n*-гептане, и исследована роль электронного удара в разложении углеводорода (на примере *n*-гептана). Показано, что роль электронного удара в диссоциации исходного

углеводорода значительна на временах до  $10^{-3}$  секунды, когда температура газа меньше 1200 К. На больших временах из-за нагрева газа основную роль играет термическая диссоциация.

Полученные результаты дают исходную информацию для решения прикладных задач с использованием СВЧ разряда в жидких углеводородах.

Часть исследований по теме диссертации была выполнена в рамках исследований по проекту РФФИ № 18-08-00146 «Микроволновый разряд в жидких углеводородах: исследование путей управления химической активностью разряда».

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ.**

Автор выражает признательность с сотрудникам лаборатории плазмохимии и физикохимии импульсных процессов ИНХС РАН, в которой была выполнена работа: д.ф.-м.н. Шахатову В.А, к.ф.-м.н. Татаринovu А. В., к.х.н. Эпштейн И.Л., а также сотруднику лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза к.х.н. Билере И.В. за консультации. Помощь и доброе отношение во время моей учебы в аспирантуре.

Выражаю признательность научному руководителю д.ф.-м.н. Ю.А. Лебедеву за руководство и помощь в работе.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. 253001.
2. Энциклопедия низкотемпературной плазмы, серия Б, тематический том XI-5, Прикладная химия плазмы под ред. Ю. А. Лебедева, Н. А. Платэ, В. Е. Фортова, 2006
3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы, серия Б, тематический том VIII-1, Прикладная химия плазмы под ред. Ю. А. Лебедева, Н. А. Платэ, В. Е. Фортова, 2005.
4. Рыкалин Н.Н., Сорокин Л.М., Металлургические ВЧ-плазмотроны. Электро- и газодинамика. М.: Наука, 1987, 163с.
5. Bruggeman P., Leys C. //J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. 053001.
6. Yang Y., Cho Y.I., Fridman A. Plasma discharge in liquid: Water Treatment and Application. 2012. CRC Press, Boca Raton, FL.
7. Graham W,G, Stalder K.R. //J. Phys. D: Appl Phys. 2011. V.44. 174037.
8. Malik M. A., Graffar A., Malik S.A. //Plasma Sources Science and Technol. 2011. V. 10. P. 82.
9. Locke B, R., Sato M., Sunka P., Hoffmann M.R., Chang J.-S. //Ind. & Eng. Chem. Res. 2006. V.45. P. 882.
10. Hattori Y., Mukasa S., Nomura S., Toyota H.//J. Appl. Phys. 2010. V.107. 063305.
11. Wang B., Sun B., Zhu X., Yan Z., Liu Y., Liu H. //J. Phys.: Conf. Ser. 2013. V.418. 012099.
12. Wang B., Sun B., Zhu X., Yan Z., Liu Y., Liu H. //Contrib. Plasma Phys. 2013. V. 53. P.697.
13. Nomura S., Toyota H., Mukasa S., Takahashi Y., Maehara T., Kawashima A., Yamashita H. //Appl. Phys. Express. 2008. V. 1. 046002.
14. Ishijima T., Hotta H., Sugai H. //Appl. Phys. Lett. 2007. V.91. 121501.
15. Ishijima T., Sugiura H., Satio R., Toyada H., Sugai H. //Plasma Sources Sci. & Technol. 2010. V. 19. 015010 .
16. Ishijima T., Nosaka K., Tanaka Y., Uesugi Y., Goto Y., Horibe H. //Appl. Phys. Lett. 2013. V.103. 142101.
17. Hattori Y., Mukasa S., Toyota H., Yamashita H., Nomura S. // Surface & Coatings Technology. 2012. V. 206. P.2140.

18. Nomura S., Toyota H. //Appl. Phys. Lett. 2003. V.83. P. 4503.
19. Nomura S, Toyota H, Tawara M, Yamashota H //Appl. Phys. Lett. 2006. V.88. 231502.
20. Nomura S., Toyota H., Mukasa S., Yamashita H., Maehara T. //Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. 211503.
21. Nomura S., Toyota H., Mukasa S., Yamashita H., Maehara T., Kawashima A. //J. Appl. Phys. 2009. V. 106. 073306.
22. Toyota H., Nomura S., Takahashi Y., Mukasa S. //Diamond & Related Materials. 2008. V. 17. P. 1902.
23. Wang B., Sun B., Zhu X., Yan Z., Lui Y., Lui H., Lui Q. //J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 7280.
24. Лебедев Ю.А., Константинов В.С., Яблоков М.Ю., Щеголихин А.Т., Сурин Н.М. //Химия высоких энергий. 2014. Т. 48 С. 149.
25. Buravtsev N.N., Konstantinov V.S., Lebedev Yu.A., Mavlyudov T.B. Microwave Discharges: Fundamentals and Applications /Ed. by Lebedev Yu.A. M.: Yanus-K 2012. Moscow. P. 167.
26. Аверин К.А., Лебедев Ю.А., Шахатов В.А. //Прикладная физика. 2016. № 2. С.31.
27. Stalder K R, Mcmillen D F and Woloszko J 2005 Electrosurgical plasmas J. Phys. D: Appl. Phys.38 1728–38
28. Sunka P 2001 Pulse electrical discharges in water and their applications Phys. Plasmas 8 2587–94
29. Jo K W, Kim M G, Shin S M and Lee J H 2008 Microplasma generation in a sealed microfluidic glass chip using a water electrode Appl. Phys. Lett. 92 011503
30. Mitra B, Levey B and Gianchandani Y B 2008 Hybrid arc/glow microdischarges at atmospheric pressure and their use in portable systems for liquid and gas sensing IEEE Trans. Plasma Sci. 36 1913–24
31. Locke B R, Sato M, Sunka P, Hoffmann M R and Chang J S 2006 Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment Indust. Eng. Chem. Res. 45 882–905
32. Malik M A, Ghaffar A and Malik S A 2001 Water purification by electrical discharges Plasma Sources Sci. Technol. 10 82–91
33. Bruggeman P, Leys C and Gromov S P 2009 Generation mechanisms and physical properties of electrical discharges in and above water Plasma Physics Research Advances ed S P Gromov (Berlin: Nova Publishers) to be published
34. Akiyama H 2000 Streamer discharges in liquids and their applications IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 7 646–53

35. An W, Baumung K and Bluhm H 2007 Underwater streamer propagation analyzed from detailed measurements of pressure release *J. Appl. Phys.* 101 053302
36. Schoenbach K, Kolb J, Xiao S, Katsuki S, Minamitani Y and Joshi R 2008 Electrical breakdown of water in microgaps *Plasma Sources Sci. Technol.* 17 024010
37. Bluhm H 2006 *Pulsed Power Systems: Principles and Applications* (Berlin: Springer)
38. Gershman S, Mozgina O, Belkind A, Becker K and Kunhardt E 2007 Pulsed electrical discharge in bubbled water *Contrib. Plasma Phys.* 47 19–25
39. Sato M, Ohgiyama T and Clements J S 1996 Formation of chemical species and their effects on microorganisms using a pulsed high-voltage discharge in water *IEEE Trans. Indust. Appl.* 32 106–12
40. Bruggeman P, Degroote J, Vierendeels J and Leys C 2008 Dc-excited discharges in vapour bubbles in capillaries *Plasma Sources Sci. Technol.* 17 025008 (7pp)
41. Sato K and Yasuoka K 2008 Pulsed discharge development in oxygen, argon, and helium bubbles in water *IEEE Trans. Plasma Sci.* 36 1144–5
42. Bruggeman P J, Leys C A and Vierendeels J A 2006 Electrical breakdown of a bubble in a water-filled capillary *J. Appl. Phys.* 99 116101
43. Bruggeman P, Leys C and Vierendeels J 2007 Experimental investigation of dc electrical breakdown of long vapour bubbles in capillaries *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 1937–43
44. Bruggeman P, Degroote J, Vierendeels J and Leys C 2007 Plasma characteristics in air and vapor bubbles in water *Proc. 28th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases* (Prague, Czech Republik) pp 859–62
45. Akishev Yu, Aponin G, Grushin M, Karalnik V, Petryakov F and Trushkin N 2007 Dynamics of relay electric breakdown along gas bubble chain in a liquid *Proc. 28<sup>th</sup> Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases* (Prague, Czech Republic) pp 885
- Chen Y S, Zhang X S, Dai Y C and Yuan W K 2004 Pulsed high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution *Separation Purification Technol.* 34 5–12
46. Chen Y S, Zhang X S, Dai Y C and Yuan W K 2004 Pulsed high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution *Separation Purification Technol.* 34 5–12
47. Shin W T, Yiaccoumi S, Tsouris C and Dai S 2000 A pulseless corona-discharge process for the oxidation of organic compounds in water *Indust. Eng. Chem. Res.* 39 4408–14
48. Kostyuk P V, Park J Y, Han S B and Park S H 2008 Effect of Ni and TiO<sub>2</sub> on hydrogen generation from aqueous solution with non-thermal plasma *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 095202

49. Miichi T, Ihara S, Satoh S and Yamabe C 2000 Spectroscopic measurements of discharges inside bubbles in water *Vacuum* 59 236–43
50. Akishev Y S и др. 2006 Generation of a nonequilibrium plasma in heterophase atmospheric-pressure gas–liquid media and demonstration of its sterilization ability *Plasma Phys. Rep.* 32 1052–61
51. Anpilov A M и др. 2001 Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 993–9
52. Yamabe C, Takeshita F, Miichi T, Hayashi N and Ihara S 2005 Water treatment using discharge on the surface of a bubble in water *Plasma Process. Polym.* 2 246–51
53. Bruggeman P, Degroote J, Leys C and Vierendeels J 2008 Electrical discharges in the vapor phase in liquid-filled capillaries *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 194007 (4pp)
54. Evju J K, Howell P B, Locascio L E, Tarlov M J and Hickman J J 2004 Atmospheric pressure microplasmas for modifying sealed microfluidic devices *Appl. Phys. Lett.* 84 1668–70
55. Akishev Y, Aponin G, Grushin M, Karalnik V, Petryakov A and Trushkin N 2008 Self-running low-frequency pulsed regime of dc electric discharge in gas bubble immersed in a liquid *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 1917–21
56. Akishev Y, Grushin M, Karalnik V, Monich A, Petryakov A and Trushkin N 2008 Self-pulsing regime of dc electric discharge in dielectric tube filled with water containing gas bubble *IEEE Trans. Plasma Sci.* 36 1142–3
57. Azizov E A, Emelyanov A I and Yagnov V A 2007 Underwater electrical discharge with a large surface of radiation *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 14 1291–4
58. Azizov E A, Emel'yanov A I and Rodionov N B 2007 Characteristics of the electric discharge in conditions of a submerged liquid flow influence *Proc. 28th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (Prague, Czech Republic)* pp 737–40
59. Prysiashnevych I V, Yukhymenko V V, Chernyak V Ya, Olshevskiy S V, Naumov V V, Skalny J D, Matejcik S, Verovchuk M O and Sidoruk S M 2007 Discharge in the gas channel with liquid walls as generator of non-thermal plasma at atmospheric pressure *Proc. 28th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (Prague, Czech Republic)* pp 938–41
60. Takeda T, Chang J S, Ishizaki T, Saito N and Takai O 2008 Morphology of high-frequency electrohydraulic discharge for liquid-solution plasmas *IEEE Trans. Plasma Sci.* 36 1158–9
61. Aoki H, Kitano K and Hamaguchi S 2008 Plasma generation inside externally supplied Ar bubbles in water *Plasma Sources Sci. Technol.* 17 025006

62. Homma H, Katayama H and Yasuoka K 2008 Pulsed dielectric barrier discharge of argon gas in gas–liquid two-phase flow *IEEE Trans. Plasma Sci.* 36 1344–5
63. Ishijima T, Hotta H, Sugai H and Sato M 2007 Multibubble plasma production and solvent decomposition in water by slot-excited microwave discharge *Appl. Phys. Lett.* 91 121501
64. Ishijima T, Sato M and Sugai H 2008 Slot excitation of microwave plasma bubbles in liquid for decomposition of solute *Proc. 28th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (Prague, Czech Republic)* pp 1425–6
65. Mukasa S, Nomura S and Toyota H 2007 Observation of microwave in-liquid plasma using high-speed camera *Japan. J. Appl. Phys. Part 1* 46 6015–21
66. Nomura S and Toyota H 2003 Sonoplasma generated by a combination of ultrasonic waves and microwave irradiation *Appl. Phys. Lett.* 83 4503–5
67. Nomura S, Toyota H, Mukasa S, Yamashita H and Maehara T 2006 Microwave plasma in hydrocarbon liquids *Appl. Phys. Lett.* 88 211503
68. Nomura S, Toyota H, Mukasa S, Takahashi Y, Maehara T, Kawashima A and Yamashita H 2008 Discharge characteristics of microwave and high-frequency in-liquid plasma in water *Appl. Phys. Express* 1 046003
69. Kimura T, Sakai O, Shirafuji T and Tachibana K 2008 Discharge characteristics of the plasma on liquid media—discharge inside hydrogen bubbles generated by electrolysis of water *Proc. 18th Int. Symp. on Plasma Chemistry (Kyoto)* pp 28P–43
70. Woloszko J, Stalder K R and Brown I G 2002 Plasma characteristics of repetitively-pulsed electrical discharges in saline solutions used for surgical procedures *IEEE Trans. Plasma Sci.* 30 1376–83
71. Hickling A and Ingram M D 1964 Contact glow-discharge electrolysis *Trans. Faraday Soc.* 60 783 93 26 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 053001 Topical Review
72. Tomizawa S and Tezuka M 2006 Oxidative degradation of aqueous cresols induced by gaseous plasma with contact glow discharge electrolysis *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 43–52
73. Wehnelt A 1899 Einelektrolytischerstromunterbrecher *Ann. Phys. Chem.* 304 233–72
74. Monte M, De Baerdemaeker F, Leys C and Maximov A I 2002 Experimental study of a diaphragm discharge in water *Czech. J. Phys.* 52 D724–30
75. De Baerdemaeker F, Monte M and Leys C 2005 Capillary underwater discharges *IEEE Trans. Plasma Sci.* 33 492–3
76. De Baerdemaeker F, Simek M, Leys C and Verstraete W 2007 Pump effect of a capillary discharge in electrically conductive liquids *Plasma Chem. Plasma Process.* 27 473–85

77. De Baerdemaeker F, Simek M, Schmidt J and Leys C 2007 Characteristics of ac capillary discharge produced in electrically conductive water solution *Plasma Sources Sci. Technol.* 16 341–54
78. De Baerdemaeker F, Simek M and Leys C 2007 Efficiency of hydrogen peroxide production by ac capillary discharge in water solution *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 2801–9
79. Nikiforov A Y and Leys C 2007 Influence of capillary geometry and applied voltage on hydrogen peroxide and OH radical formation in ac underwater electrical discharges *Plasma Sources Sci. Technol.* 16 273–80
80. Klima M, Slavicek P, Sira M, Cizmar T and Vanek P 2006 HF plasma pencil and DC diaphragm discharge in liquids - diagnostics and applications *Czech. J. Phys.* 56 B1051–6
81. Stara Z, Raskova Z and Krcma F 2003 The study of the dc diaphragm discharge in liquids *Proc. Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics V (Specchia)* pp 251–4
82. Stara Z and Krcma F 2004 The study of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation by DC diaphragm discharge in liquids *Czech. J. Phys.* 54 C1050–5
83. Kurahashi M, Katsura S and Mizuno A 1997 Radical formation due to discharge inside bubble in liquid *J. Electrostat.* 42 93–105
84. Bruggeman P, Schram D C, Rego R and Leys C 2009 Characterization of dc-excited discharges in water by optical emission spectroscopy *Plasma Sources Sci. Technol.* 18 at press
85. Bruggeman P 2008 DC-excited plasmas in and in contact with liquids PhD Dissertation Ghent University
86. Maximov A I 2007 Physics, chemistry and applications of the AC diaphragm discharge and related discharges in electrolyte solutions *Contrib. Plasma Phys.* 47 111–8
87. Maximov A I, Kuzmicheva L A, Nikiforov A Y and Titova J V 2006 The observation of plasma structures in electrolyte solution *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 205–9
88. Brenner M P, Hilgenfeldt S and Lohse D 2002 Single-bubble sonoluminescence *Rev. Mod. Phys.* 74 425–84
89. Krasik Y E, Grinenko A, Sayapin A, Efimov S, Fedotov A, Gurovich V Z and Oreshkin V I 2008 Underwater electrical wire explosion and its applications *IEEE Trans. Plasma Sci.* 36 423–34
90. Teslenko V S, Drozhzhin A P and Kartashov A M 2001 Autooscillations generated during a diaphragm discharge in an electrolyte *Tech. Phys. Lett.* 27 883–5
91. Teslenko V S, Drozhzhin A P and Sankin G N 2006 Autocyclic circular breakdowns with induced bubble collapse in electrolyte *Tech. Phys. Lett.* 32 149–52

92. Falkovsky N I and Bozhko I V 2008 Plasma torches and electrophysical parameters of the diaphragm discharge in water *Tech. Phys.* 53 943–7
93. Lebedev Yu.A. *Plasma Sources Science and Technology*, 2015.V.24.053001.
94. Nomura S, Toyota H, Mukasa S, Yamashita H, Maehara T, Kawashima A (2009) Production of hydrogen in a conventional microwave oven. *J. Appl. Phys.* 106:073306
95. Lebedev YuA, Konstantinov VS, Yablokov MYu, Shchegolikhin AN and Surin NM (2014) Microwave Plasma in Liquid n-Heptane: A Study of Plasma Chemical Reaction Products. *High Energy Chem.* 48:385–388
96. Buravtsev NN, Konstantinov VS, Lebedev YuA, Mavlyudov TB (2012) Microwave discharge in liquid heptanes. *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications (Proc. VII Int. Workshop, 10-14 September, Zvenigorod, Russia)*, ed. by Lebedev YuA, Yanus K, Moscow.
97. Lebedev YuA, Epstein IL, Shakhatov VA, Yusupova EV, Konstantinov VS (2014) Spectroscopy of Microwave Discharge in Liquid C<sub>7</sub>–C<sub>16</sub> Hydrocarbons. *High Temp.* 52:319.
98. Toyota H, Nomura S, Mukasa S (2013) A practical electrode for microwave plasma processes. *Int. J. Materials Sci. and Appl.* 2(3) : 83-88
99. Hattori Y, Mukasa S, Nomura S and Toyota H (2010) Optimization and analysis of shape of coaxial electrode for microwave plasma in water. *J. Appl. Phys.* 107:063305
100. Hattori Y, Mukasa S, Toyota H, Yamashita H, Nomura S (2012) Improvement in preventing metal contamination from an electrode used for generating microwave plasma in liquid–Alumina. *Surface & Coatings Technology* 206:2140–2145
101. Wang B., Sun B., Zhu X., Yan Z., Lui Y., Lui H., Lui Q. *Int. Hydrogen production from alcohol solution by microwave discharge in liquid. J. Hydr. Energy*, 2016, V. 41, 7280-7291
102. Ishijima T, Hotta H, Sugai H (2007) Multibubble plasma production and solvent decomposition in water by slot-excited microwave discharge. *Appl. Phys. Lett.* 91:121501
103. Ishijima T, Sugiura H, Satio R, Toyada H, Sugai H (2010) Efficient production of microwave bubble plasma in water for plasma processing in liquid. *Plasma Sources Sci. & Technol.* 19:015010
104. Ishijima T, Nosaka K, Tanaka Y, Uesugi Y, Goto Y and Horibe H (2013) A high-speed photoresist removal process using multibubble microwave plasma under a mixture of multiphase plasma environment. *Appl. Phys. Lett.* 103:142101

105. Wang B, Sun B, Zhu X, Yan Z, Liu Y and Liu H (2013) Effect of reactor parameters on matching properties of microwave discharge in liquid. *J. Phys.: Conf. Ser.* 418:012099
106. Nomura S, Toyota H, Tawara M, Yamashita H (2006) Fuel gas production by microwave plasma in liquid. *Appl. Phys. Lett.* 88:231502
107. Лебедев Ю.А., Татаринов А.В., Эпштейн И.Л. О роли электронного удара в СВЧ разряде в жидком н-гептане при атмосферном давлении. *Прикладная физика*, 2016, № 3, С. 11-14.
108. Levko D, Sharma A., Raja L.L. Microwave plasma generated in bubbles immersed in liquids for hydrocarbons reforming *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016, V.49, 22LT01.
109. Nomura S, Toyota H (2003) Sonoplasma generated by a combination of ultrasonic waves and microwave irradiation. *Appl. Phys. Lett.* 83:4503-4505.
110. Mukasa S., Nomura S., Toyota H., *Jpn. Measurement of temperature in sonoplasma. J. Appl. Phys., Part.1*, 2004, V.43, 2833-2837
111. Hattory Y., Mukasa S., Toyota H., Inoue T., Nomura S. *Material Letters* 2011, V. 65. 188-190.
112. Gidalevich E and Boxman RL (2012) Microwave excitation of submerged plasma bubbles. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45:245204.
113. Gidalevich E and Boxman RL (2013) Plasma Bubbles in a Water Jet Excited by Microwave Radiation. 21st International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 21), Australia
114. Lebedev YuA, Tatarinov AV, Epstein IL, Averin KA. (2016) The Formation of Gas Bubbles by Processing of Liquid n-Heptane in the Microwave Discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016, V.36, P.535-552.
115. Татаринов А.В., Лебедев Ю.А., Эпштейн И.Л. Моделирование образования газовых пузырей под действием СВЧ разряда в жидком н-гептане. *Химия высоких энергий*, 2016, Т.50, № 2, 149-154.
116. Levko D, Sharma A., Raja L.L. Plasmas generated in bubbles immersed in liquids: direct current streamers versus microwave plasma, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016, V.49, 285205
117. Sato S., Mori K., Ariyada O., Atsushi H., Yonezawa T. Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid. *Surface and coating Technology*, 2011, V.206, P.955-958.
118. Toyota H, Nomura S, Takahashi Y, Mukasa S (2008) Submerged synthesis of diamond in liquid alcohol plasma. *Diamond & Related Materials* 17:1902-1904
119. COMSOL 3.5a. [http:// www.comsol.com/](http://www.comsol.com/).

120. Alexandrov, K.V., Volkov, A.A., Grachov, L.P., Esakov, I.I., and Severinov, L.G., *Tech. Phys.*, 2011, vol. 56, no. 3, p. 351.
121. Fraser, P.A., Jarman, W.R., and Nicholls, R.W., *Astrophys. J.*, 1954, vol. 119, p. 286.
122. Nicholls, R.W., *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A*, 1956, vol. 69, p. 741.
123. Jain, D.C., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1964, vol. 4, p. 427.
124. Jeunehomme, M. and Schwenker, R.P., *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, p. 2406.
125. Spindle, R.J., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1965, vol. 5, p. 165.
126. Mentall, J.E. and Nicholls, R.W., *Proc. Phys. Soc., London* 1965, vol. 86, p. 873.
127. Farbrain, A.R., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1966, vol. 6, p. 325.
128. Arnold, J.O., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1968, vol. 8, p. 1781.
129. McCallum, J.C., Jarman, W.R., and Nicholls, R.W., *CRESS Spectroscopic Report no. 1*, Toronto: York University, 1970, p. 13.
130. Danylewich, L.L. and Nicholls, R.W., *Proc. R. Soc. London*, 1974, vol. A339, p. 197.
131. Cooper, D.M. and Nicholls, R., W., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1975, vol. 15, p. 139.
132. Bell, R.A., *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1976, vol. 16, p. 177.
133. Curtis, L., Engman, B., and Erman, P., *Phys. Scr.*, 1976, vol. 13, p. 270.
134. Tatarczyk, T., Fink, E.H., and Becke, K.H., *Chem. Phys. Lett.*, 1976, vol. 40, p. 126.
135. Nicholls, R.W., *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 1977, vol. 15, p. 197.
136. Cooper, D.M., PhD Thesis, Toronto: York University, 1979.
137. Caubet, P. and Dorthe, G., *Chem. Phys. Lett.*, 1994, vol. 218, p. 529.
138. Rodio, J.J., PhD Thesis, Raleigh, North Carolina, United States: North Carolina State University, 2012.
139. Pears, R.W.B. and Gaydon, A.G., *The Identification of Molecular Spectra*, London: Chapman and Hall, 1941.
140. Kuznetsova, L.A., Kuzmenko, N.E., Kuziakov, Yu.Ya., and Plastinin, Yu.A., *Probabilities of Optic Transitions of Diatomic Molecules*, Moscow, Nauka, 1980.
141. Hubner, K.P. and Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume IV: Constants of Diatomic Molecules*, New York: Van Northland, 1979, parts 1, 2.
142. Kuzmenko, N.E., Kuznetsova, L.A., and Kuziakov, Yu.A., *Franck–Condon Factors of Diatomic Molecules*, Moscow: Moscow State University, 1984.
143. Ochkin, V.N., *Spectroscopy of Low Temperature Plasma*, Moscow: Fizmatlit, 2006.
144. Camerotto, E., de Schepper, R., Nikiforov, A.Y., Brems, S., Shamiryman, D., Boullart, W., Leys, C., and de Gendt, S., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2012, vol. 45, p. 435201
145. Nomura, S. and Toyota, H., *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 83, p. 4503.

146. Nomura, S., Toyota, H., Tawara, M., and Yamashita, H., *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 88, p. 231502.
147. Nomura, S., Toyota, H., Mukasa, S., Yamashita, H., and Maehara, T., *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 88, p. 211503.
148. Nomura, S., Toyota, H., Mukasa, S., Yamashita, H., Maehara, T., and Kawashim, A., *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 106, p. 073306.
149. Ishijima, T., Sugiura, H., Satio, R., Toyada, H., and Sugai, H., *Plasma, Sources Sci. Technol.*, 2010, vol. 19, p. 015010.
150. Ishijima, T., Hotta, H., and Sugai, H., *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 91, p. 121501.
151. Buravtsev, N.N., Konstantinov, V.S., Lebedev, Yu.A., and Mavlyudov, T.B., in *Proceedings of the Eighth International Workshop “Microwave Discharges: Fundamentals and Applications,” Zvenigorod, Moscow oblast, Russia, September 10–14, 2012*, Lebedev, Yu.A., Ed., Moscow: Yanus\_K, 2012, p. 167.
152. A.C. Ferrari, *Solid State Communications*. 2007, 143, 47.
153. A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys Rev Letters*. 2006, 97, 187401.
154. L. Bokobza, J-L. Bruneel, M. Couzi, *Carbon*. 2015, 1, 77.
155. L. Bokobza, J. Zhang, *EXPRESS Polymer Letters*. 2012, 6(7), 601.
156. L. Bokobza, J-L. Bruneel, i M. Couz, *Vibrational Spectroscopy*. 2014, 74, 57.
157. L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physics Reports*. 2009, 473(5), 51.
158. B.. Wang, B. Sun, X. Zhu, Z. Yan, Y. Liu, H. Liu, Q. Liu, *Int J of Hydrogen Energy*. 2016, 41, 7280.
159. F. Cataldo, *J. Raman Spectrosc.* 2008, 39, 169.
160. L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, *Phys Rev Lett*. 2002, 89, 285506.
161. Averin K.A., Lebedev Yu. A., Shchegolikhin A.N., et. al // *Plasma processes and polymers . Nanosize Carbon Products Formed in Microwave Discharge in Liquid Alkanes . 2017. DOI 10.1002/ppap.20160022.*
162. Скоробогатов Г.А., Крылов А.А., Москвин А.Л. и др. // *Химия высоких энергий. Химическая трансформация жидкого хлорформа, гексана и гептана в поле микроволнового плазмоида. 2016. Т. 50, С. 429-433*
163. Лебедев Ю.А., Константинов В.С., Яблоков М.Ю., Щеголихин А.Н., Сурин Н.М. // *Химия высоких энергий СВЧ плазма в жидком н-гептане: исследование*

- продуктов плазмохимических реакций. 2014 Т. 48. С. 496-499. (HighEnergyChem., 2014, V. 48, N. 6 , pp. 385-388).
164. Scrivens W. A. and Tour J. M. // J. Org. Chem. Synthesis of Gram Quantities of C<sub>60</sub> by Plasma Discharge in a Modified Round-Bottomed Flask. Key Parameters for Yield Optimization and Purification. 1992.57.6932-6936
165. Анпилов А.М., Бархударов Э.М., Косый И.А., Лукьянчиков Г.С., Мисакян М.А., Моряков И.В. // Прикладная Физика. Тонкая наноструктурированная углеродная плёнка на поверхности металла как способ предотвращения мультиспектрального разряда. 2014. № 4. с. 11-15.
166. Lebedev Yu. A., Tatarinov, A. V., Epstein, I. L., and Averin, K. A., The formation of gas bubbles by processing of liquid n-heptane in the microwave discharge. Plasma Chem. and Plasma Proc. 36, 535-552 (2016).
167. Lebedev Yu. A., Tatarinov, A. V., Epstein, I. L., and Bilera I V. A 0D kinetic model for the microwave discharge in liquid n-heptane including carbonaceous particles production. J. Phys. D: Appl. Phys. 51 (2018) 214007 (11pp)
168. Nomura, S., Toyota H., Tawara, M., Yamashita, H., and Matsumoto, K., 2006 Fuel gas production by microwave plasma in liquid. Appl. Phys. Lett. 88, 231502 (a)
169. Nomura, S., Toyota, H., Mukasa, S., Yamashita, H., Maehara, T., Kawashima, A. 2009
170. H.J. Curran, P. Gaffuri., W.J. Pitz, C.K. Westbrook , Combustion and Flame. 114, 149, (1998).
171. D.I. Slovetskii Decomposition of hydrocarbons in the glow discharge. In: Smirnov BM Proceedings of the chemistry of plasma. - Energoizdat, Moscow ( 1981).
172. Morgan database, www.lxcat.net, retrieved on August 29.2014.
173. Lebedev Yu. A., Tatarinov A.V., Epstein I. L., Averin K.A. // Plasma Chem. Plasma Process., 2016, V.36, P.535.
174. Lebedev Yu A, Averin K A, Borisov R S, Garifullin A R, Bobkova E.S, and Kurkin T S 2018 Microwave Discharge in Liquid Hydrocarbons: Study of a Liquid Hydrocarbon after Exciting the Discharge. High Energy Chemistry, Vol. 52, No. 4, pp. 324–329.
175. Averin K A., Lebedev Yu.A., Shchegolikhin A N, and Yablokov M Yu. 2017 Nanosize Carbon Products Formed in Microwave Discharge in Liquid Alkanes. Plasma Processes and Polymers 14, Issue 9, DOI 10.1002/ppap.20160022.
176. Lebedev Yu A, Epstein I. L, Shkhatov V A, Yusupova E V, and Konstantinov V S. 2014 Spectroscopy of Microwave Discharge in Liquid C<sub>7</sub>–C<sub>16</sub> Hydrocarbons. High Temperature 52, 319–327.

177. Morgan database (2014) [www.lxcat.net](http://www.lxcat.net), retrieved on August 20.2018.
178. H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimura, M. Yoshino, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1990, 19, 617.
179. Ященко И.Г. // Горные ведомости. 2011. № 7. С. 26.
180. Данилова Е. // The Chemical Journal. Декабрь 2008. С. 34.
181. Banerjee D.K., Oil Sands, Heavy Oil & Bitumen – From Recovery to Refinery: Penn Well. XVII. 2012. P. 185.
182. Ancheyta J., Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum: CRC Press, Taylor & Francis Group. XXIII. 2013. 524 p.
183. Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В. // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 2. С. 93.
184. Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф., Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука. 1984. С. 448.
185. Шпирт М.Я., Нуkenов Д.Н., Пунанова С.А., Висалиев М.Я. // Химия твердого топлива. 2013. № 2. С. 3.
186. Суханов А.А., Петрова Ю.Э. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2008. Т. 3. № 2. С. 11.
187. Moskalyk R.R., Alfantazi A.M. // Minerals Engineering. 2003. V. 16. P. 793.