

12

Проточный УФ-фотореактор барьерного разряда для облучения жидкостей и газов

© В.М. Цветков, А.А. Пикулев

Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
Нижегородская область, Саров
E-mail: pikulev@expd.vniief.ru

Поступило в Редакцию 1 ноября 2011 г.

Разработан проточный фотореактор барьерного разряда, предназначенный для УФ-облучения жидкостей и газов. В фотореакторе область разряда и обрабатываемая среда функционально совмещены в едином объеме колбы эксилампы, а электроды выполнены из отражающего УФ-излучение материала. Для определения интенсивности УФ-излучения в фотореакторе использована фотохимическая реакция разложения уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{COOH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$, происходящая под действием излучения эксиплекса KrCl (длина волны 222 nm). Доза УФ-облучения определялась путем измерения объема выделившегося газа. Эксперименты показали, что интенсивность УФ-излучения в фотореакторе на порядок выше, чем интенсивность излучения на поверхности эксилампы барьерного разряда аналогичной геометрии.

В настоящее время эксилампы барьерного разряда (БР) находят все большее применение в различных областях технологии, экологии и медицины [1]. Среди преимуществ эксиламп, значимых с практической точки зрения, можно выделить: отсутствие ртути в колбе, что лучше соответствует современным экологическим стандартам; высокие сроки службы (более 5 тыс. часов для хлорсодержащих эксиламп и 10 тыс. часов — для заполненных инертным газом); узкополосный УФ- или ВУФ-спектр излучения (полуширина 2–15 nm для эксиплексных молекул и до 30 nm для эксимеров инертных газов) и т. д. [1–3].

Для организации процесса обработки объектов УФ-излучением разрабатываются фотореакторы, предназначенные для решения конкретной задачи. В фотореакторах излучатель конструктивно совмещен с облучаемым объектом, предусмотрена возможность прокачки обрабатываемой среды и организовано охлаждение всей системы.

Так, в работе [4] описан фотореактор, предназначенный для разложения органических загрязнителей в воде. В данном фотореакторе для обработки воды используются два процесса: 1) химические реакции при участии озона и 2) УФ-активация химических процессов на сеточном катализаторе из диоксида титана.

Для обработки газообразных и жидких веществ разработан проточный фотореактор, в котором источником УФ-излучения служит свечение плазмы барьерного разряда в чистом ксеноне (длина волны излучения 172 nm) [5]. Возникающее в разряде УФ-излучение проходит сквозь прозрачный диэлектрический барьер и сеточный электрод, после чего воздействует на располагающуюся вокруг разрядной камеры обрабатываемую среду. Интенсивность УФ-излучения на поверхности обрабатываемой среды составляет 15–17 мВт/см² [5].

Отметим также фотореакторы, предназначенные для дезактивации микроорганизмов в воде и пищевых продуктах, источником УФ-излучения в которых служит ксеноновая лампа импульсного разряда [6,7]. Основным недостатком данных фотореакторов является широкий, преимущественно тепловой спектр излучения, и вследствие этого низкая бактерицидная эффективность.

Авторами данного сообщения разработан проточный фотореактор барьерного разряда, предназначенный для УФ-облучения жидкостей и газов [8]. Особенностью конструкции данного фотореактора является то, что область разряда и обрабатываемая среда функционально совмещены в едином объеме колбы эксилампы. В фотореакторе обрабатываемая среда прокачивается через кварцевую трубку, проходящую непосредственно внутри разрядного объема, а электроды изготовлены из отражающего материала (например, алюминиевая пленка), что позволяет в несколько раз повысить интенсивность УФ-облучения обрабатываемой среды.

Область применения фотореактора [8] ограничена следующими двумя условиями: 1) в процессе работы фотореактора не должен возникать разряд в обрабатываемой среде (что всегда выполняется для жидкостей и для газов при атмосферном давлении); 2) продукты фотолиза должны быть газообразными (при обработке газов) или растворимыми (для жидкостей) и не оседать на стенках кварцевой трубки.

Конструкция фотореактора, в котором канал прокачки обрабатываемой среды выполнен в виде спирали, представлена на рис. 1.

Фотореактор представляет собой две коаксиально расположенные, спаянные между собой трубки (колба), изготовленные из кварца марки

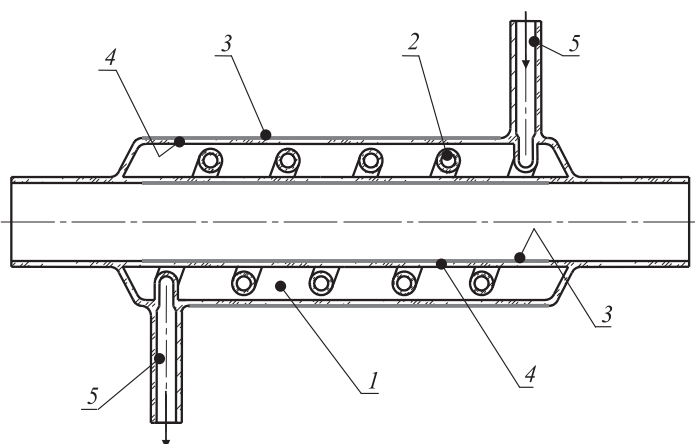


Рис. 1. Проточный УФ-фотореактор БР (разрез) [8].

КУ-2, служащие диэлектрическими барьерами (4). На внешнюю и внутреннюю поверхность колбы методом напыления нанесены алюминиевые слои, служащие электродами (3) и отражателями УФ-излучения. Сквозь разрядный промежуток (1) проходит канал прокачки обрабатываемой среды, изготовленный из кварцевой (КУ-2) трубки (2). Прокачка обрабатываемой среды осуществляется через патрубки (5).

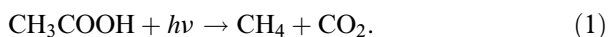
При подаче на электроды импульсного напряжения в разрядном промежутке образуется неравновесная плазма барьерного разряда, являющаяся эффективным источником УФ-излучения. Это излучение проходит сквозь кварцевую стенку канала прокачки и воздействует на обрабатываемую среду.

Охлаждение фотореактора может осуществляться несколькими способами: 1) воздушное (обдувом колбы потоком воздуха), 2) водяное (охлаждение внешней или внутренней поверхности колбы потоком воды) и 3) масляное (фотореактор размещается в заполненном трансформаторным маслом металлическом корпусе).

Размещение канала прокачки обрабатываемой среды непосредственно в разрядном объеме и наличие отражателей (электроды) позволяет на порядок повысить интенсивность УФ-облучения среды по сравнению с фотореакторами [4–7]. Кроме того, в предложенном фотореакторе технологически легко решается проблема охлаждения и исключается образование озона на поверхности колбы эксилампы.

Поскольку провести прямые (с помощью фотоприемников излучения) измерения интенсивности УФ-излучения в фотореакторе представляется затруднительным, для решения этой задачи был привлечен актинометрический метод [9].

В качестве актинометра был использован 70%-ный раствор уксусной кислоты в воде. При облучении уксусной кислоты УФ-излучением с длиной волны короче 250 nm происходит фотохимическая реакция с образованием метана и углекислого газа [9]



Было проведено три вида экспериментов по облучению водного раствора уксусной кислоты: 1) облучение эксилампой барьерного разряда с известной интенсивностью УФ-излучения. Внешний электрод эксилампы являлся полупрозрачным (стальная спираль), а внутренний — отражающим (алюминиевая фольга); 2) в фотореакторе (№ 1) с отражающим внутренним электродом (алюминиевая фольга) и полупрозрачным внешним электродом (стальная спираль); 3) в фотореакторе (№ 2) с отражающим внутренним (алюминиевая фольга) и внешним (алюминиевая пленка) электродами. Фотографии эксилампы и фотореакторов представлены на рис. 2.

Конструктивно фотореакторы отличались от эксилампы только наличием канала прокачки обрабатываемой среды и внешним электродом (алюминиевая пленка в фотореакторе № 2 вместо стальной спирали). Основные размеры разрядной части эксилампы и фотореакторов составляют: длина 200 mm, внешний диаметр 39 mm, внутренний диаметр 19 mm, толщина диэлектрических барьеров 1.5 mm, ширина разрядного промежутка 8.5 mm. В фотореакторах канал прокачки среды был выполнен из кварцевой (КУ-2) трубки с внешним диаметром 6 mm и внутренним диаметром 3.1 mm.

Эксилампа и фотореакторы заполнялись смесью Kr/Cl_2 (350/1), полное давление смеси составляло 205 Torr. На электроды подавались двуполярные импульсы напряжения с амплитудой 4.5 kV и частотой повторения импульсов 100 kHz.

Измерение интенсивности излучения на поверхности эксилампы производилось с помощью фотодатчика UV-818, работающего совместно с прибором 1830-C Picowatt Digital Optical Power Meter. Проведенные спектральные измерения (спектрограф Ocean Optics S200) показали, что основная доля излучения плазмы разряда (более 90%) приходится на

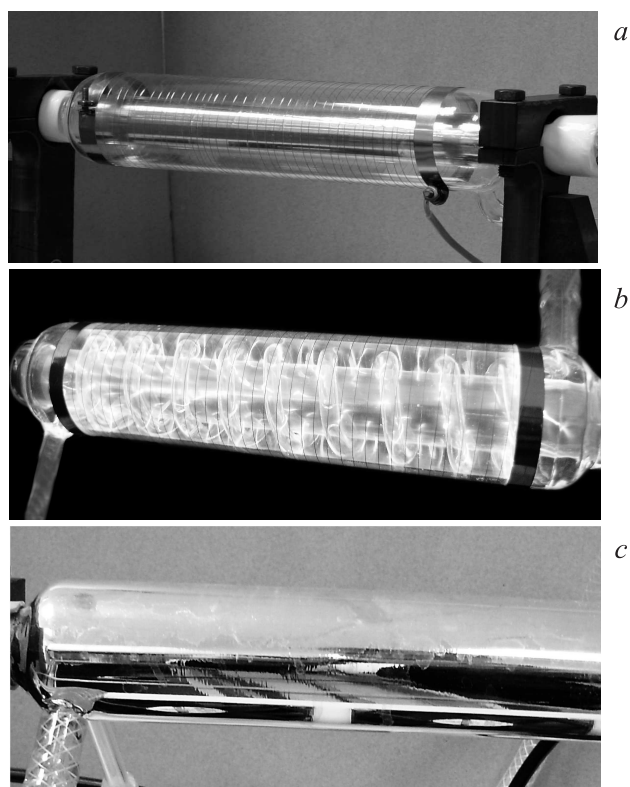


Рис. 2. Фотографии цилиндрической эксилампы БР (а) и фотореакторов № 1 (b) и № 2 (c).

УФ-излучение эксиплекса KrCl (основной переход $\text{B} \rightarrow \text{X}$, максимум 222 nm, ширина линии на полувысоте 5 nm).

Для определения выхода реакции (1) раствор уксусной кислоты облучался УФ-излучением цилиндрической эксилампы барьерного разряда (рис. 2, а). Для этого кювета с уксусной кислотой, изготовленная из такой же кварцевой трубки, как и канал прокачки среды в фотореакторах, располагалась вертикально на расстоянии 3 mm от боковой поверхности эксилампы. Средняя интенсивность УФ-излучения в месте расположения кюветы составляла 7 mW/cm^2 . Облучаемый объем раствора уксусной кислоты составлял 0.26 ml, время облучения

Параметры эксилампы и фотореакторов № 1, 2

Параметры	Эксилампа	Фотореактор			
		№ 1		№ 2	
Время облучения, min	30	2.5	3.5	1.9	2.2
Объем газа, ml	0.17	2.7	4	3.3	3.6
Интенсивность излучения, W/cm ²	7	45	48	73	68
Коэффициент $k = I_{ph}/I_{lamp}$	1	6.4	6.8	10.4	9.8

30 min. После облучения кювета выдерживалась в течение суток, для того чтобы выделился весь образовавшийся газ.

Всего было проведено 5 идентичных экспериментов. Среднее количество выделившегося газа составило 0.17 ml.

Для определения интенсивности излучения в фотореакторах использовалось следующее соотношение:

$$\alpha V_g = \tau VI, \quad (2)$$

где V — объем облучаемой среды; V_g — объем выделившегося газа; τ — время облучения; α — коэффициент пропорциональности; I — интенсивность облучения.

Среднее значение коэффициента α , полученное из экспериментов, проведенных на эксилампе, составило 20 J/cm².

Для определения интенсивности излучения в фотореакторах канал прокачки газа заполнялся раствором уксусной кислоты. Полный облучаемый объем раствора во всех экспериментах составлял 8 ml. Для каждого фотореактора было проведено по 2 эксперимента, отличающихся временем облучения.

Результаты экспериментов и расчетные значения интенсивности излучения в фотореакторах представлены в таблице; также приведено значение коэффициента k , равного отношению интенсивности излучения в фотореакторе I_{ph} к интенсивности излучения на поверхности эксилампы I_{lamp} .

Из таблицы видно, что для фотореактора № 1 интенсивность излучения в 6–7 раз выше, чем на поверхности эксилампы, и составляет 45–50 mW/cm². При замене полупрозрачного внешнего электрода (стальная спираль) на алюминиевую пленку (фотореактор № 2) интенсивность излучения возрастает в ~ 10 раз по сравнению с эксилампой и достигает ~ 70 mW/cm². Замена внутреннего электрода, изготовленного

из алюминиевой фольги (коэффициент отражения $\sim 60\%$), на алюминиевую пленку ($\sim 90\%$) должно привести еще к некоторому увеличению интенсивности излучения в фотореакторе.

Необходимо отметить, что значения интенсивности излучения в фотореакторах, приведенные в таблице, являются несколько заниженными (на 10–20%). Дело в том, что в отличие от экспериментов, проведенных на эксилампе БР, в которых облучаемый объем был фиксирован во времени, в фотореакторах облучаемый объем раствора уксусной кислоты уменьшался с течением времени, что связано с образованием газа, доля которого к концу процесса облучения составляла 30–50% от объема раствора.

Проведенные эксперименты показали, что в фотореакторе [8] интенсивность излучения на порядок выше, чем на поверхности цилиндрической эксилампы барьерного разряда аналогичной конструкции. В частности, для условий, использованных в экспериментах, интенсивность излучения в фотореакторе составила около 70 mW/cm^2 . Это позволяет использовать фотореактор [8] для решения задач, в которых требуются высокие интенсивности или дозы УФ-облучения жидких или газообразных сред.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта МНТЦ (№ 3583 р).

Список литературы

- [1] Sosnin E.A., Oppenländer T., Tarasenko V.F. // J. Photochemistry and Photobiology C: Reviews. 2006. V. 7. P. 145–163.
- [2] Соснин Э.А. // Светотехника. 2006. № 6. С. 25–31.
- [3] Zhuang X., Han Q., Zhang H., Feng X., Roth M., Rosier O., Zhu S., Zhang S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 1–9.
- [4] Mok Y.S., Jo J.-O. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2006. V. 34. N 6. P. 2664–2629.
- [5] Алексеев С.Б., Кувшинов В.А., Лисенко А.А., Ломаев М.И., Орловский В.М., Панарин В.А., Рождественский Е.А., Скакун В.С., Тарасенко В.Ф. // ПТЭ. 2006. № 1. С. 142–144.
- [6] Upadhyaya G.S., Curry R.D., Nichols L., Clevenger T.E., McDonald K.F. // IEEE Transactions on Plasma Science. 2004. V. 32. N 5. P. 2032–2037.
- [7] Hancock P., Cury R.D., McDonald K.F., Altgilbers L. // IEEE Transactions on Plasma Science. 2004. V. 32. N 5. P. 2026–2031.
- [8] Цветков В.М., Пикулев А.А. Патент на полезную модель № 94222 от 20.05.2010.
- [9] Химическая энциклопедия. В 5 т. / Под ред. И.Л. Кнукянц. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 79.