

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

30 097

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

H05H 1/48

(2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-32948**
(22) Přihlášeno: **17.10.2016**
(47) Zapsáno: **29.11.2016**

(73) Majitel:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:
doc. RNDr. František Krčma, Ph.D., Brno -
Žabovřesky, CZ

(54) Název užitého vzoru:
**Systém trysky pro generování plazmatu v
bublinách v kapalinách**

CZ 30097 U1

Systém trysky pro generování plazmatu v bublinách v kapalinách

Oblast techniky

Technické řešení se týká systému trysky pro generování plazmatu v bublinách v kapalinách.

Dosavadní stav techniky

- 5 V současné době existuje celá řada systémů pro generování plazmatu za nejrůznějších podmínek. Vzhledem k jednoduchosti a s tím souvisejícímu aplikačnímu potenciálu jsou velmi významnou oblastí elektrické výboje realizované za atmosférického tlaku. Těchto výbojů existuje dnes celá řada a liší se jak svým principem, tak i konfigurací elektrod a možnostmi napájení. Mezi těmito výboji hrají velmi významnou roli i nejrůznější plazmové trysky, v nichž je plazma vyfukováno
- 10 zpravidla z modifikované kapiláry do okolního, zpravidla plynného, prostředí. Obvykle je jako plyn, v němž je generováno plazma, využíván argon, případně helium, s nejrůznějšími příměsemi reaktivních plynů (dusík, kyslík, organické těkavé prekurzory, atd.). Specifická situace nastává, je-li plazma elektrického výboje v kontaktu s kapalinou, neboť vysoce energetické aktivní částice přítomné v plazmatu (elektrony, ionty, atomy, radikály, atd.) mohou iniciovat celou řadu chemických procesů v kapalně fázi s v současnosti jen obtížně předvídatelnými výsledky a důsledky.

V posledních několika letech se kromě elektrických výbojů generovaných v plynech dostávají do popředí zájmu i systémy, v nichž je plazma generováno přímo v kapalně fázi. Zde, s ohledem na podstatně vyšší hustotu prostředí a odlišné elektrické vlastnosti kapalin, je zpravidla nezbytné využívat silně nehomogenní elektrické pole. Typickými konfiguracemi elektrod jsou proto hrot-

20 rovina, případně koaxiální konfigurace, a to v obou polaritách. Méně typická, nicméně použitelná, je i konfigurace pin-hole, kdy jsou elektrodové prostory odděleny dielektrickou přepážkou z vhodného materiálu, v níž je malý otvor. Elektrické výboje generované pod hladinou kapaliny (zpravidla tvořené různými částečně vodivými vodnými roztoky) jsou zpravidla napájeny pulzně, a to jak stejnosměrně, tak i střídavě až po oblast mikrovln.

- 25 V nedávné minulosti byl úspěšně vyvinut systém umožňující generaci plazmatu přímo v kapalně fázi pomocí nejrůznějších zdrojů energie (od stejnosměrného až po radiofrekvenční, v případě organických kapalin dokonce i mikrovlnné) v širokém rozmezí vodivosti kapalin (0,1 až 15 mS/cm). Jako jistá nevýhoda tohoto systému se jeví značná spotřeba energie pro vytvoření mikrobublin nezbytných pro generaci vlastního plazmatu. Rovněž spektrum generovaných aktivních částic v takovém systému je omezené. Nedávno publikované výsledky ukazují, že pro řadu aplikací, zejména pak v oblasti biomedicíny, hraje velmi významnou roli tzv. plazmatem aktivovaná voda. Jedná se vodný roztok vystavený účinkům plazmatu (zpravidla za atmosférického tlaku se vzduchem jakožto okolním prostředím), který obsahuje celou řadu aktivních částic, jako například peroxid vodíku, oxidy dusíku, peroxyinitril, ozon a celou řadu dalších částic, které pak synergicky působí na tkáň, která je vystavena účinkům tohoto plazmaticky aktivovaného média.
- 35 Detailní působení a synergie mezi jednotlivými výše uvedenými částicemi dosud nejsou plně známy.

Předkládané řešení umožňuje vytváření plazmatem aktivovaných médií s přesně definovanými podmínkami a koncentracemi aktivních částic bez nedefinovaného vlivu okolního prostředí.

40 To otevírá možnosti jak pro detailní studium synergických vazeb mezi aktivními částicemi obsaženými v plazmatem aktivované kapalině, tak i reálné aplikace takto připravených plazmaticky aktivovaných médií v oblastech biomedicíny, potravinářství, zemědělství, průmyslu povrchových úprav, atd.

Podstata technického řešení

- 45 Systém pro generaci plazmatu v bublinách plynu v kapalně fázi, který je předmětem tohoto vynálezu, sestává z dielektrické válcové tyče, v jejíž podélné ose je vytvořen po celé její délce otvor, do něhož je vsunuta z jednoho konce dutá nebo plná kovová elektroda tak, že mezi jejím koncem a druhým koncem dielektrické válcové tyče je vytvořen volný prostor. Válcová tyč je připojena k jednotce zajišťující přívod plynu nebo plynné směsi přívodem plynné směsi jednotky

do kovové duté elektrody (Obr. 1) nebo do prostoru mezi plnou elektrodou a dielektrickou válcovou tyčí, kdy je plná elektroda upevněná v držáku elektrody, opatřeném otvory pro průchod plynu, umístěném v jednotce vertikálně přes celou její šířku (Obr. 2). Keramická válcová tyč je z části volitelně opatřena teflonovým pouzdrům a dále sestává z druhé elektrody, která může být koaxiálně upevněná na keramické válcové tyči nebo se nachází kdekoli v kapalině, přičemž jedna z elektrod je uzemněná a dielektrická válcová tyč i obě elektrody jsou ponořeny do kapaliny o vodivosti 10 až 15 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Otvor ve válcové tyči může být válcový, kónický nebo jiného tvaru, nejlépe průměru 0,1 až 2 mm.

Kapalinou, do které je ponořena válcová tyč s elektrodami, je voda, vodný roztok anorganické soli, organický roztok nebo směs vody s organickou kapalinou. S ohledem na bezpečnost práce je třeba zajistit, aby kapalina byla uzemněná.

Plynem přiváděným do kovové duté elektrody je výhodně vzácný plyn, dusík, kyslík, směsí těchto plynů včetně příměsí dalších látek plynných za běžné laboratorní teploty a tlaku.

Centrální dutá elektroda je protékána plynem, přičemž rychlost proudícího plynu činí 0.001 až 330 m/s, čímž vznikají v kapalině bubliny. Po přiložení napětí nejméně 700 V na jednu z elektrod se v bublině na konci centrální elektrody zapálí elektrický výboj, který je dále proudem plynu a díky teplotní roztažnosti plynu vyfukován do kapalného prostředí. Na rozhraní mezi bublinou vyplněnou plazmatem a kapalinou pak dochází k přechodu aktivních částic generovaných plazmatem do kapaliny, čím dochází k tvorbě plazmatem aktivované kapaliny.

K napájení systému je možné využít jak stejnosměrné napětí (v obou polaritách, stabilizované nebo nestabilizované), tak i střídavé až do frekvencí v radiofrekvenční oblasti (50 Hz až 100 MHz), přičemž režim napájení může být pulzní nebo kontinuální. V případě kapalin s nízkou permitivitou (organické kapaliny), lze k buzení výboje využít i mikrovln.

V závislosti na napájení a použitém plynu nebo plynné směsi se pak dále liší vlastnosti generovaného plazmatu a tím i veškeré následné procesy jím iniciované v kapalině. Vlastní plazma generované popsaným systémem kombinuje celou řadu efektů, které následně ovlivňují procesy v kapalině. Aktivní částice vzniklé v elektrickém výboji (např. v případě vodných roztoků s bublinami vzácného plynu (argon, hélium) se jedná zejména elektrony, atomární vodík a kyslík, OH radikály, při použití dusíku pak vzniká řada dusíkatých sloučenin jako nitridy, nitrily, nitráty, peroxy-nitrily, atd.) indukují komplikovanou chemii jak plazmatu, tak i vlastní kapaliny. Na chemických procesech se podílí i vliv elektrochemických jevů, z nichž zásadní je v případě stejnosměrného napájení zejména elektrolýza. Mimo to ale synergicky působí i celá řada fyzikálních jevů generovaných výbojem. Sem patří vliv silného nehomogenního elektrického pole u ústí trysky, elektromagnetické záření, včetně složek v UV oblasti (záření radikálu OH s maximem 305 až 315 nm) i VUV oblasti (až 91 až 121 nm od atomárního vodíku), proudění urychlených bublin kapalinou od trysky do prostoru (rychlost až m/s).

Systém trysky podle vynálezu je velmi jednoduchý, snadno vyrobitelný a tedy i levný. Má dlouhou životnost a vysoký výkon. Vlastní trysku lze snadno a rychle vyměnit, což umožňuje dlouhodobé používání celého systému s minimálními provozními náklady. Dávkování plynů lze řešit buď pomocí speciálních systémů řízení průtoků plynů a/nebo pomocí systému kapilár předem nastavených podle požadovaných průtoků a směsí plynů. Šíře možností napájení je extrémně vysoká a se stejnou tryskou tak lze použít nejrůznější zdroje a módy elektrického napájení. To poskytuje širokou škálu možností pro nejrůznější aplikace.

Objasnění výkresu

Obr. 1: Schematický obrázek systému plazmové trysky s kónickým koncem a druhou elektrodou koaxiálně připevněnou k dielektrické válcové tyči pro generování plazmatu v bublinách v kapalinách, kdy je do dielektrické válcové tyče vsunuta dutá elektroda.

Obr. 2: Schematický obrázek systému plazmové trysky s kónickým koncem a druhou elektrodou koaxiálně připevněnou k dielektrické válcové tyči pro generování plazmatu v bublinách v kapali-

nách, kdy je do dielektrické válcové tyče vsunuta plná elektroda upevněná v držáku umístěném uvnitř jednotky pro přívodu plynů a elektrické energie.

Příklad uskutečnění technického řešení

Příklad 1

5 Tryska pro generování plazmatu v plynných bublinách v kapalinách byla podle obrázku 1 tvořena dielektrickou keramickou válcovou tyčí 1 zhotovenou z obrobitelné keramiky Macor 1 vnějšího průměru 10 mm, která byla na jednom konci kónicky zkosená. V její podélné ose byl po celé délce vytvořen válcový otvor o průměru 1 mm, do nějž byla vsunuta a zatěsněna dutá kovová (nerezová ocel nebo wolfram) elektroda 2 tak, že mezi jejím koncem a kónickým koncem kera-
10 mické tyče 1 byl vytvořen volný prostor 3 o délce 1 mm. Keramická tyč byla zalepena silikonem do skleněného válce jednotky 5 pro přívod plynů a elektrické energie opatřené přívodem 6 plynné směsi o vnějším průměru 6 mm. Osou skleněného válce jednotky 5 pak byl vyveden vysokonapěťový přívod.

Druhá elektroda 4 systému byla umístěna koaxiálně na keramické válcové tyči 1 a s ohledem na
15 bezpečnost práce byla uzemněná. Keramická válcová tyč 1 i obě elektrody 2, 4 byly ponořeny do vodného roztoku anorganické soli (NaCl , KCl , Na_2SO_4) s použitím destilované vody a do etanolu a hexanu; vodivost roztoků se pohybovala v rozmezí 10 až 15 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Systém byl testován za průtoků 5 až 5000 cm^3/min (rychlost proudění plynu dutou elektrodou činila 0,16 až 166 m/s) s použitím argonu, kyslíku, dusíku a syntetického suchého vzduchu. Plyn
20 byl přiváděn přívodem 6 jednotky 5 do kovové duté elektrody.

Po přiložení vysokého napětí na elektrodu 2 došlo k zapálení elektrického výboje v plynu mezi koncem centrální trubicové elektrody a povrchem bubliny v kapalině. Díky proudu plynu a expanzi bubliny v důsledku zahřívání plazmatem bublina zvětšovala svůj objem směrem do kapaliny až do okamžiku, kdy její rozměry dosáhly maximální hodnoty pro udržení výboje
25 v daném plynu. V tom okamžiku výboj zhasl a byl zapálen nový v další plynné bublině.

Bylo použito napájení pomocí stabilizovaného stejnosměrného napětí, přičemž elektroda 2 byla buď kladná, nebo záporná, nestabilizovaného (jednocestně usměrněného) stejnosměrného napětí (opět v obou polaritách), střídavého (50 Hz), vysokofrekvenčního (1 až 100 kHz) a radio-
30 frekvenčního (13,56 MHz) napětí. Ve všech případech došlo k zapálení výboje při amplitudách použitého napětí a stabilnímu hoření výboje po dobu minimálně 5 minut.

Podmínky zapálení výboje a jeho energetická charakterizace byly realizovány pomocí měření časových průběhů napětí a proudu systémem. Spektrometricky bylo pozorováno elektromagne-
35 tické záření emitované výbojem v oblasti 200 až 1100 nm; předpokládá se však elektromagne- tické záření již v oblasti od 90 nm, které ale do kapaliny prostupuje jen v oblasti rozhraní (do hloubky méně než 100 nm). Časový vývoj výboje v bublinách byl sledován pomocí ultra rychlé kamery. Přítomnost chemicky aktivních částic (atomární vodík a kyslík, dusík, OH radikál) byla potvrzena spektrometrickými měřeními, jako stabilní chemicky aktivní sloučenina byl zatím ko-
40 lorimetricky stanovován pouze peroxid vodíku metodou s využitím peroxytitaniového iontu. Účinek plazmatu generovaného systémem trysky podle vynálezu byl prověřen za vybraných podmínek degradace organických barviv, kde byly výsledky v dobré shodě s výsledkem dříve naměřeným v klasickém diafragmovém výboji.

Průmyslová využitelnost

Systém trysky generující plazma v bublinách plynu v kapalinách může být přímo využit pro při-
45 pravu plazmatem aktivovaných kapalin a detailní studium vlivu jednotlivých aktivních částic a jejich synergického působení. Vlastní plazmatem aktivované kapaliny lze využít v biomedicině k ošetření jak používaných materiálů, tak i přímo tkání. Zcela neprobádané jsou pak aplikace v oblasti potravinářství a zemědělství (např. k úpravě osiv). Celý výbojový systém je pak také možné aplikovat pro povrchové úpravy materiálů (například odstraňování korozních vrstev z archeologických předmětů zhotovených zejména ze skla a keramiky) nebo pro povrchové

úpravy suspenzí nanočástic. Další aplikace se pak nabízejí v oblasti odstraňování organických sloučenin z vodných roztoků, zejména v oblastech speciálních výrob.

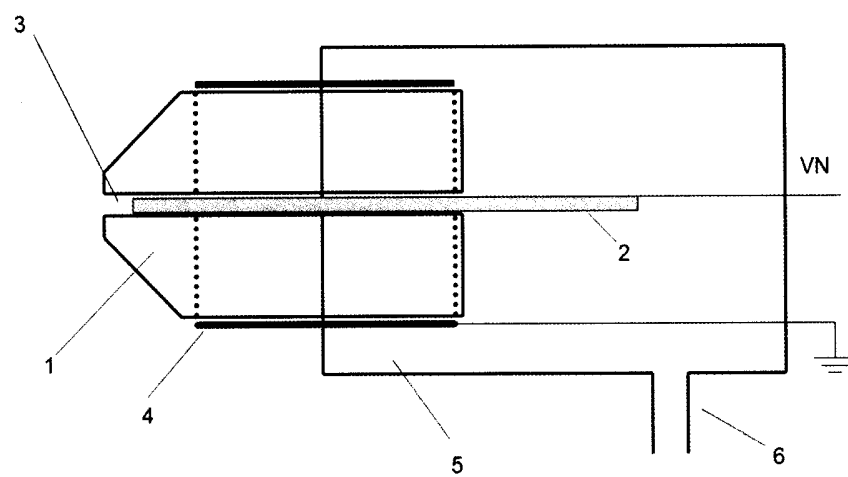
NÁROKY NA OCHRANU

1. Systém trysky pro generování plazmatu v bublinách plynu v kapalinách, **vyznačující se tím**, že sestává z dielektrické válcové tyče (1), v jejíž podélné ose je v celé její délce vytvořen otvor, do nějž je vsunuta z jednoho konce kovová dutá nebo plná elektroda (2) tak, že mezi koncem elektrody (2) a druhým koncem válcové tyče (1) je vytvořen volný prostor (3), kde válcová tyč (1) je připojena k jednotce (5) zajišťující přívod plynu nebo plynné směsi a přívod elektrické energie, kdy je plyn nebo plynná směs přiváděna přívodem (6) jednotky (5) do kovové duté elektrody (2) nebo do prostoru mezi plnou elektrodou (2) a dielektrickou válcovou tyčí (1), kdy je plná elektroda (2) upevněná v držáku (7) elektrody (2), opatřeném otvory pro průchod plynu, umístěném v jednotce (5) vertikálně přes celou její šířku a dále systém sestává z druhé elektrody (4) koaxiálně upevněné na dielektrické válcové tyči (1) nebo nacházející se kdekoli v kapalině, přičemž jedna z elektrod (2) nebo (4) je uzemněná a dielektrická válcová tyč (1) i obě elektrody (2) a (4) jsou ponořeny do kapaliny o vodivosti 10 až 15 000 $\mu\text{S/cm}$.
2. Systém trysky podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dielektrická válcová tyč (1) je na druhém konci kónicky zkosená.
3. Systém trysky podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že otvor ve válcové tyči (1) je válcový nebo kónický.
4. Systém trysky podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že otvor ve válcové tyči (1) má průměr 0,1 až 2 mm.
5. Systém trysky podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že kapalinou je voda, vodný roztok anorganické soli, roztok organické látky nebo směs vody s organickou kapalinou.
6. Systém trysky podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že plynem je vzácný plyn, dusík, kyslík a další látky, které jsou za běžné laboratorní teploty a tlaku plynné, jako příměsi.

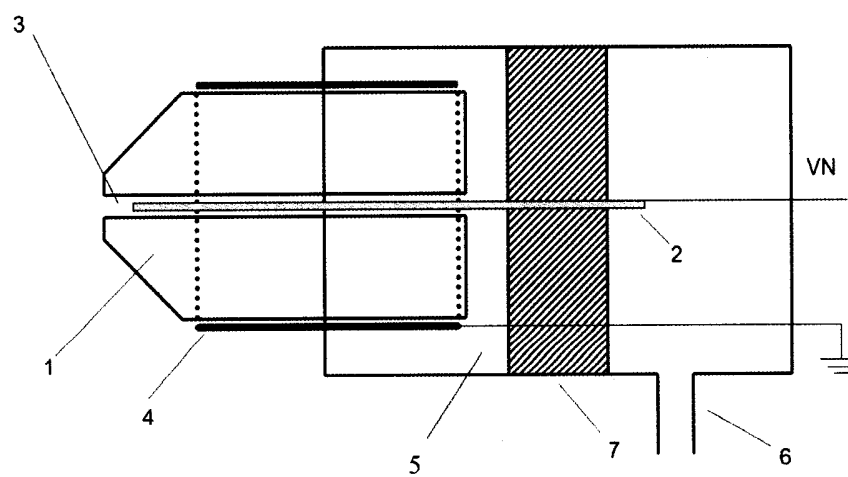
1 výkres

Seznam vztahových značek:

- 1 – válcová tyč
- 2 – dutá kovová elektroda
- 3 – volný prostor
- 4 – druhá elektroda systému
- 5 – jednotka přívodu plynů a elektrické energie
- 6 – přívod plynné směsi
- 7 – držák elektrody 2, opatřený otvory pro průchod plynu.



Obr. 1



Obr. 2

Konec dokumentu