

# Contratto di ricerca tra Ground Control Holding srl e Università di Milano-Bicocca

## **Rapporto Tecnico Scientifico finale - parte 1/2**

Ricerca bibliografica su dispositivi a "spark discharge" in acqua

Settembre 2024

## 1. Introduzione

Questo rapporto descrive i risultati di una ricerca bibliografica relativa a sistemi per la produzione di "spark discharge" in acqua. La letteratura sull'argomento è molto vasta, anche a causa del fatto che questo tipo di scariche sono state proposte per molteplici applicazioni, quali trattamento superficiale dei materiali, decomposizione di inquinanti organici, frantumazione delle rocce (inclusi i calcoli renali), disinfezione, precipitazione del carbonato di calcio disciolto nell'acqua.

Senza pretesa di esaustività, questo rapporto elenca **le principali pubblicazioni sull'argomento che abbiano come aspetto centrale la generazione di onde di pressione**. Oltre ad una breve descrizione di ogni lavoro, è stata fatta una elencazione dei principali parametri sperimentali, con particolare riguardo a tensione, corrente, energia per impulso, materiale degli elettrodi, schema di alimentazione, applicazione di riferimento. In fondo al rapporto sono fornite le informazioni bibliografiche complete per ogni lavoro considerato.

Allo scopo di semplificare la lettura dei dati di conducibilità dell'acqua, ricordiamo qui alcuni valori caratteristici:

	Conducibilità (mS/cm)
Soluzione fisiologica (salina allo 0.9%) a 22°	14.5
Acqua di mare	50
Acqua di rubinetto	0.1 - 0.7
Acqua deionizzata	< 0.001

Può essere qui interessante citare il lavoro di Sunka, in cui viene riportato che aumentare la conducibilità dell'acqua porta ad un aumento della densità del plasma prodotto, che può arrivare ad eccedere  $10^{25} \text{ m}^{-3}$  (Sunka 2001).

## 2. Elenco delle pubblicazioni

Lo studio delle "spark discharge" in acqua può essere fatto risalire ai pionieristici lavori sul breakdown nei dielettrici liquidi portati avanti dagli anni '50 agli anni '80, di interesse per il loro utilizzo come isolanti elettrici (Sharbaugh et al. 1980). L'interesse per le onde di pressione generate dalla scarica in acqua nasce successivamente, inizialmente per l'applicazione legata alla riduzione della carica batterica presente nell'acqua, e successivamente anche per altri usi, così come il passaggio da acqua demineralizzata ad acqua addizionata con sali a varie concentrazioni. Da notare che parecchie delle pubblicazioni degli anni '90 sono lavori pubblicati in atti di convegni non reperibili online.

Zuckerman *et al.* hanno pubblicato nel 2002 un lavoro in cui studiano l'uso dell'onda d'urto generata da scariche impulsive ad alta corrente in acqua deionizzata per l'inattivazione di batteri. Il loro dispositivo usa due banchi di condensatori da  $0.5 \mu\text{F}$ , caricati a  $\pm 40 \text{ kV}$ , che vengono poi connessi tramite uno spark gap in modo da ottenere una tensione di  $80 \text{ kV}$ , con un'energia immagazzinata di  $800 \text{ J}$ . La tensione viene applicata a un elettrodo di acciaio inox

distante 10 mm dall'elettrodo di massa. La corrente massima ottenuta è di 38 kA, con un'oscillazione smorzata di periodo 3.4  $\mu$ s. Viene stimata un'energia dissipata nel canale di scarica di 240 J, di cui la maggior parte va in riscaldamento ed eccitazione e solo una frazione inferiore al 10% va a generare l'impulso di pressione. L'impulso di pressione misurato si propaga a velocità maggiore di quella del suono e raggiunge gli 8000 bar a una distanza di 20 mm dagli elettrodi. La carica batterica viene abbattuta di 7 ordini di grandezza.

Mackersie *et al.* in un articolo del 2005 intitolato "Generation of High-Power Ultrasound by Spark Discharges in Water" studiano le onde di pressione, associandole alla formazione e successivo collasso di bolle nell'acqua, con attenzione alla produzione di ultrasuoni. Nel loro apparato, gli elettrodi sono di acciaio, uno a punta e l'altro cilindrico, immersi in acqua di rubinetto, e posti tipicamente ad una distanza di 5 mm. La tensione applicata, tramite un banco di condensatori di capacità compresa tra 22 e 559 nF, è di 30 kV. Si osserva una fase di pre-breakdown di circa 12  $\mu$ s (corrente non specificata), ed una fase di plasma con corrente di picco di 4 kA, che presenta un'oscillazione leggermente smorzata di frequenza 141 kHz (periodo 7.1  $\mu$ s). L'energia immagazzinata varia tra 5 e 354 J, a seconda della capacità utilizzata, e viene stimato che la frazione di questa dissipata sul plasma varia tra il 13% e il 29%. L'intensità di emissione acustica tende a saturare all'aumentare dell'energia immagazzinata, mentre a parità di energia l'intensità di emissione aumenta al crescere della distanza tra gli elettrodi.

Katsuki *et al.* hanno pubblicato nel 2006 un articolo in cui studiano con tecniche di imaging fotografico la dinamica degli *streamer* generati durante una scarica in acqua con conducibilità di 0.1 mS/m (0.001 mS/cm), e la legano all'onda di pressione generata. Il loro sistema consiste in due elettrodi (un ago ad alta tensione ed un filo collegato a terra) distanti 14 mm, di materiale non specificato, a cui viene applicata un impulso di tensione di 40 kV della durata di 120-250 ns, con una corrente stimata dell'ordine di 1 A. La velocità dell'onda di pressione generata, valutata attraverso un'immagine di Schlieren e l'uso dell'equazione di Hugoniot, è di 3.5 km/s sulla punta dell'ago, e decresce su una distanza di 0.6 mm fino ad assestarsi sul valore di 1.45 km/s, che corrisponde alla velocità del suono nell'acqua. I valori di pressione valutati sono di oltre 3 GPa (30000 bar) alla punta dell'elettrodo, e decadono sulla medesima distanza fino a valori che risultano non leggibili sul grafico.

Touya *et al.*, in un articolo del 2006 molto citato dal titolo "Development of subsonic electrical discharges in water and measurements of the associated pressure waves", studiano due diversi setup. Nel primo, un elettrodo conico di acciaio è posto ad una distanza variabile tra 3 e 20 mm da un elettrodo piano, in acqua di rubinetto (0.2 mS/cm). L'energia è fornita da un condensatore da 1.2  $\mu$ F, caricato a tensioni fino a 40 kV, corrispondenti ad energie fino a 1 kJ. Per una tensione di carica di 27 kV, con elettrodi a 10 mm, si osserva una fase di pre-breakdown di durata variabile tra 40 e 500  $\mu$ s con corrente di 50 A, e una scarica con oscillazione smorzata e corrente di picco di 6 kA. L'onda di pressione si propaga ad una velocità di circa 1.5 km/s, e assume un valore di picco di circa 100 bar ad una distanza di 90 mm dalla scarica. Nel secondo setup si usano elettrodi ovoidali, allo scopo di studiare meglio le onde di pressione. In questo lavoro è stato dimostrato che nella fase di pre-breakdown si ha la formazione di bolle di vapore dovute ad un riscaldamento dell'acqua in prossimità dell'elettrodo di alta tensione. Nel loro setup, è necessaria l'iniezione di almeno 200 J di energia perché le bolle arrivino ad occupare l'intero spazio tra gli elettrodi consentendo l'innesco della scarica. E' stato anche dimostrato che l'intensità dell'onda di pressione

dipende non dalla tensione di carica dei condensatori, ma dalla tensione residua al momento dell'innesco.

Higa *et al.* hanno pubblicato nel 2012 un articolo piuttosto confuso in cui producono scariche in acqua di conducibilità ignota con una tensione di 3.5 kV erogata da un banco di condensatori di capacità 800  $\mu\text{F}$  (energia immagazzinata 4.9 kJ), con l'obiettivo di studiare l'applicazione dell'onda d'urto alla macinazione del riso. La tensione è applicata a due elettrodi cilindrici di rame distanti 4 mm. Con una telecamera veloce hanno documentato la formazione della bolla di gas durante la fase di pre-breakdown, della durata di 10 ms con una corrente di circa 500 A, e anche l'evoluzione della scarica che raggiunge una corrente di picco di 17.7 kA, con un andamento oscillante smorzato. Sono state osservate tre onde di pressione, con velocità di propagazione intorno a 1.4-1.5 km/s, la terza delle quali ha un valore stimato di pressione di 58 MPa (ma non è chiaro a che distanza dagli elettrodi). Viene stimato che il 30% dell'energia trasferita al plasma va nelle onde di pressione.

Oshita *et al.* nel 2013 hanno pubblicato un articolo sullo studio delle onde di pressione e delle bolle di cavitazione, in relazione alle applicazioni mediche (ad esempio, frantumazione di calcoli della vescica). Nel loro apparato vengono usati come elettrodi due barre di tungsteno di 0.9 mm di diametro, poste a 0.25 mm di distanza e immerse in soluzione salina degasata di conducibilità 79 mS/cm. La tensione è stata variata tra 9.8 e 18.4 kV. Per il caso a 12 kV la corrente era di circa 350 A. Non viene riportata l'esistenza di una fase di pre-breakdown. La tensione mostra un andamento oscillante smorzato. Il lavoro mostra immagini ottenute con telecamera veloce della propagazione dell'onda di pressione, con velocità tra 1.5 e 1.8 km/s. I valori di pressione ottenuti tramite l'equazione di Hugoniot sono fra 200 e 400 MPa vicino alla scarica, per poi attenuarsi rapidamente. Misure di pressione a 12 mm dagli elettrodi forniscono valori tra 3.5 e 15 MPa. Le bolle di cavitazione hanno un raggio massimo che varia tra 1.5 e 4.5 mm, crescente con la tensione. Il collasso di queste bolle genera un'onda di pressione secondaria, con un ritardo dell'ordine del ms rispetto a quella primaria.

In un successivo lavoro del 2014, Oshita *et al.* hanno utilizzato lo stesso apparato per continuare lo studio della doppia onda di pressione, studiandone la riflessione e focalizzazione.

Lee *et al.* hanno descritto nel 2018 un metodo degno di nota per **aumentare l'intensità dell'onda di pressione**. Nel loro apparato viene usato un banco di condensatori da 2.6  $\mu\text{F}$  collegato ad un sistema di elettrodi coassiali con distanza 5 mm, immersi in acqua di rubinetto (0.23 mS/cm). Di questi il filo centrale è collegato all'alta tensione, e quello esterno è collegato a terra. L'innovazione consiste nell'usare un'alta tensione negativa (quindi streamer negativi, che hanno un diversa struttura), e nel mettere in parallelo al circuito principale un circuito secondario che causa elettrolisi applicando una tensione di 400 V e una corrente di 350 mA, contribuendo alla formazione della bolla di vapore (precondizionamento). Il preconditionamento, necessario perché nel caso di alta tensione negativa la formazione della bolla è molto lenta, viene applicato per qualche centinaio di ms, dopodiché si applica l'alta tensione. Si ha comunque una fase di pre-breakdown con corrente di 18 A (per una tensione di 17.5 kV), tanto più corta quanto più lungo è stato il preconditionamento, e poi l'innesco della scarica. Aumentando la durata del preconditionamento si aumenta il valore di picco di pressione misurato a 10 cm dalla scarica, da 7.5 MPa a più di 10 MPa. Gli autori

suggeriscono che questo metodo di facilitazione dell'innesco potrebbe consentire, per esempio, di usare elettrodi con curvatura più dolce, meno soggetti a rovinarsi con l'uso.

Liu et al. in un articolo del 2018 studiano come la tipologia di innesco del plasma influenzi l'onda di pressione. Nel loro setup usano una struttura di elettrodi di acciaio punta-piano con distanza 10 mm, immersi in acqua di conducibilità non specificata. Gli elettrodi sono collegati ad un condensatore da 3  $\mu\text{F}$ , caricato a tensioni comprese tra 15 e 30 kV. In un tipico caso con tensione di 22.5 kV si ha una fase di pre-breakdown di quasi 200  $\mu\text{s}$  con corrente di circa 1 kA. Successivamente si ha l'innesco, con picco di corrente di 6 kA, e la produzione di un'onda di pressione di 1.36 MPa misurati a 17 cm di distanza. Viene stimato che nell'onda di pressione va circa il 2% dell'energia trasferita al plasma, che a sua volta è fra il 10% e il 30% di quella immagazzinata nel condensatore (l'efficienza diminuisce all'aumentare della tensione). Vengono fatte poi considerazioni sulla base della tipologia di streamer prodotti alle diverse tensioni.

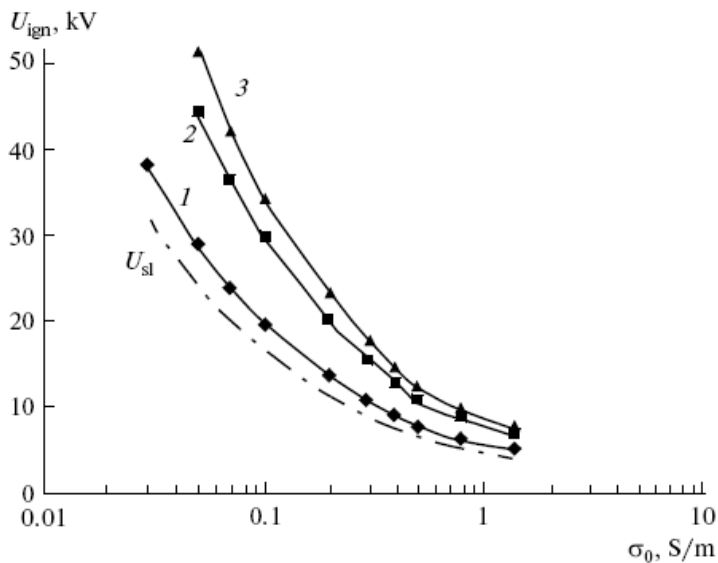
Stelmashuk e Hoffer nel 2018 hanno pubblicato un articolo sulla generazione in soluzione salina (conducibilità di decine mS/cm) di onde di pressione focalizzate tramite un elettrodo composito, ossia un elettrodo cilindrico metallico ricoperto da un sottile strato ceramico poroso. Questo elettrodo è posto sull'asse di un elettrodo di massa parabolico, che serve anche per focalizzare l'onda di pressione. L'alimentazione è data da un banco di condensatori di capacità 0.8  $\mu\text{F}$ , caricati fino a 30 kV. In un caso tipico, con conducibilità dell'acqua di 14.8 mS/cm, la tensione di 18 kV causa un impulso di corrente da 10 kA. La pressione misurata nel fuoco della parabola cresce con la conducibilità dell'acqua, fino a che questa raggiunge il valore di 18.5 mS/cm ( $p = 133 \text{ MPa}$ ) e decresce per conducibilità più elevate: sembra quindi esserci un **valore ottimale di conducibilità**. Questo avviene perché la conducibilità determina il grado di accoppiamento tra l'impedenza del generatore e quella del carico (questo però non tiene conto della formazione del plasma!), e anche perché determina la durata dell'impulso di corrente.

Taylor et al. hanno pubblicato nel 2018 uno studio che è il **primo in cui si ipotizza l'utilizzo dell'onda di pressione per produrre lavoro meccanico** mediante un pistone. Il banco di condensatori utilizzato ha una capacità di 6.8 nF, e viene caricato da un alimentatore Bertan 205A-50R 50 kV. La tensione di carica è stata variata tra 25 e 40 kV, con una corrente di picco della scarica risultante compresa tra 400 e 900 A. Gli elettrodi di acciaio, posti ad una distanza di 0.9 mm, sono immersi in acqua distillata. L'onda di pressione è stata trovata essere inizialmente supersonica, con una velocità di 11.9 km/s (velocità del suono: 1485 m/s). La pressione generata è stata stimata essere  $6 \times 10^5 \text{ bar}$ . Qui è stato anche rilevato lo spostamento di un pistone, che può essere ottenuto in maniera ripetitiva alla frequenza di 14 Hz, con una pressione stimata di 1.87 bar. Non è stata osservata erosione degli elettrodi, e viene citato un lavoro in cui un apparato simile è stato operato a 1 Hz per 50 ore senza erosione.

Sato et al. nel 2020 hanno pubblicato un articolo in cui viene valutato l'effetto dei valori di tensione e corrente sull'onda di pressione. Nel lavoro non viene usato un semplice banco di condensatori, ma un circuito più complesso denominato "magnetic pulsed compression (MPC) modulator" in grado di produrre impulsi molto veloci, di durata compresa tra 100 e 500 ns. La tensione è applicata tra due sbarrette di tungsteno di 0.9 mm di diametro, poste a 0.35 mm di distanza. Le sbarrette sono poste nel fuoco di un paraboloide di ottone, che ha la

funzione di riflettere l'onda sferica di pressione generata e convertirla in onda piana. Il tutto è immerso in soluzione salina degasata, di conducibilità non specificata. Per tensioni tra 9 e 15 kV si ottengono impulsi di corrente tra 0.7 e 1.5 kA, e valori di pressione a 5 mm dalla bocca del riflettore di 30 MPa. In generale la pressione cresce linearmente con l'energia trasferita alla scarica, che è compresa tra 1 e 3 J.

Per ciò che riguarda la conducibilità del fluido, è interessante osservare come molti dei lavori utilizzino acqua con bassa conducibilità, con l'eccezione di quelli di Oshita et al. e quello di



Stelmashuk e Hoffer. La conducibilità ha un impatto sulla tensione necessaria per l'innesco del plasma. La figura a fianco è estratta da un lavoro di Poklonov del 2010 e mostra la **tensione di innesco** per elettrodi distanti 50 mm al variare della conducibilità (in S/m, va quindi moltiplicata per 10 per convertire in mS/cm). Le varie curve si riferiscono a varie pressioni dell'acqua, quella a pressione atmosferica è la n.1. Si vede come solo a conducibilità superiori a 10 mS/cm è possibile ottenere l'innesco con pochi kV, mentre a conducibilità inferiori si

arriva rapidamente a tensioni richieste superiori ai 10 kV. Chiaramente, questi numeri si riducono riducendo la distanza tra gli elettrodi. La dipendenza osservata della tensione di innesco dalla salinità è probabilmente legata al bilancio tra velocità di formazione della bolla di gas tra gli elettrodi e velocità di dispersione della stessa: a basse conducibilità è necessaria una tensione più elevata per consentire la formazione di una bolla che connetta gli elettrodi.

Per finire, citiamo un lavoro che contiene risultati potenzialmente di interesse. Per quanto riguarda la **produzione di idrogeno**: Kirkpatrick e Locke hanno pubblicato nel 2005 un lavoro in cui studiano la produzione di idrogeno, ossigeno e perossido di idrogeno da parte di una scarica a corona formata su un ago di nickel-cromo immerso in una soluzione di KCl in acqua deionizzata. Il dispositivo usa un banco di condensatori da 2 nF, caricato a una tensione di 50-60 kV, con una corrente dell'ordine dei 10 A (quindi molto bassa rispetto a quella della spark discharge). Uno spark gap rotante a 1800 rpm consente una frequenza di ripetizione di 60 Hz. L'energia per impulso è valutata tra 0.6 e 1.2 J. La maggiore produzione di idrogeno osservata è di  $1.3 \mu\text{mol/s}$  ( $0.25 \text{ g/kWh}$ ) con una conducibilità di  $50 \mu\text{S/cm}$ . Il lavoro segue altri lavori realizzati sullo stesso apparato, relativi alla chimica indotta da queste scariche.

## Bibliografia

Higa O. et al., "Mechanism of the shock wave generation and energy efficiency by underwater discharge", *Int. Jnl. of Multiphysics* **6**, 89-97 (2012).

**CONFIDENZIALE**

Katsuki S. et al., "Shock waves due to pulsed streamer discharges in water", Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 239-242 (2006).

Kirkpatrick, M. J. and Locke B. R. "Hydrogen, oxygen, and hydrogen peroxide formation in aqueous phase pulsed corona electrical discharge." Ind. Eng. Chem. Res. **44**, 4243-4248 (2005).

Lee K. et al., "Enhanced shock wave generation via pre-breakdown acceleration using water electrolysis in negative streamer pulsed spark discharges", Appl. Phys. Lett. **112**, 134101 (2018).

Liu Q. and Zhang Y., "Shock wave generated by high-energy electric spark discharge", J. Appl. Phys. **116**, 153302 (2014).

Liu S. et al., "Effect of electrical breakdown modes on shock wave intensity in water", IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul. **25**, 1679-1687 (2018).

Mackersie J. W. et al., "Generation of high-power ultrasound by spark discharges in water", IEEE Trans. Plasma Sci. **33**, 1715-1724 (2005).

Oshita D. et al., "Study of underwater shock waves and cavitation bubbles generated by pulsed electric discharges", IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul. **20**, 1273-1278 (2013).

Oshita D. et al., "Two successive shock waves generated by underwater pulse electric discharge for medical applications", IEEE Trans. Plasma Sci. **42**, 3209-3214 (2014).

Poklonov S. G., "Determination of the breakdown voltage of an aqueous interelectrode gap", Surface Engineering and Applied Electrochemistry **46**, 64-69 (2010).

Sato M. et al., "Effects of voltage and current waveforms on pulse discharge energy transfer to underwater shock waves for medical applications", IEEE Trans. Plasma Sci. **48**, 2639-2645 (2020).

Sharbaugh A. H. et al., "Progress in the field of electric breakdown in dielectric liquids." IEEE Trans. Electr. Insul. **EI-15**, 249-276 (1980).

Stelmashuk V. and Hoffer P., "Shock waves generated by an electrical discharge on composite electrode immersed in water with different conductivities", IEEE Trans. Plasma Sci. **40**, 1907-1912 (2018).

Sunka P., "Pulse electrical discharges in water and their applications", Phys. Plasmas **8**, 2587-2594 (2001).

Taylor N. D. et al., "Non-equilibrium microsecond pulsed spark discharge in liquid as a source of pressure waves", Int. J. Heat Mass Transf. **126**, 1104-1110 (2018).

Touya G. et al., "Development of subsonic electrical discharges in water and measurements of the associated pressure waves", J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 5236-5244 (2006).

Zuckerman H. et al., "Inactivation of microorganisms using pulsed high-current underwater discharges", Innovative Food Science and Emerging Technologies **3**, 329-336 (2002).