

ГЕНЕРАЦИЯ ОЗОНА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

*В.И. Голота, Л.М. Завада, Б.Б. Кадолин, И.А. Пащенко,
Г.В. Таран, С.Н. Шило
ННЦ ХФТИ, Украина, Харьков, ул. Академическая 1
e-mail: golota@kipt.kharkov.ua*

Представлены результаты экспериментальных исследований генерации озона в тлеющем разряде атмосферного давления при положительной полярности активного электрода. Показано существенное влияние геометрических параметров плазмохимического реактора на синтез озона. Показано, что в условиях тлеющего разряда, возможно генерирование озоновооздушной смеси с концентрацией озона выше 1%.

1. Введение

Мировая тенденция увеличения производства озона [1] стимулирует поиск новых, более эффективных методов генерирования озона и усовершенствования существующих систем для синтеза озонсодержащих газовых смесей. Традиционно для электросинтеза озона применяют различные виды газовых разрядов. При этом, основное внимание уделяется вопросам снижения энергозатрат на производство озона и повышения надежности и долговечности реакторов синтеза озона. В этой связи, перспективным является использование плазмохимических реакторов на тлеющем разряде положительной полярности при атмосферном давлении. Такие системы позволяют с высокой эффективностью генерировать озон, а отсутствие диэлектрического барьера существенно повышает надежность и долговечность таких озонаторов [2].

Тлеющий разряд - это самостоятельный электрический разряд в газе, который формируется при прикладывании высоковольтного потенциала к разрядному промежутку и характеризуется достаточно большим объемным зарядом, электрическое поле которого экранирует электрическое поле, приложенное к разрядному промежутку извне.

Следует отметить, что в ранних работах по генераторам озона на тлеющем разряде не удавалось получать озонсодержащие газовые смеси с концентрацией озона выше $1 \div 3 \text{ г/м}^3$ [3]. Это ограничивает область применения этих конструктивно простых и надежных устройств.

В настоящей работе представлены экспериментальные исследования генерации озона в тлеющем разряде атмосферного давления при положительной полярности активного электрода. Показана возможность генерирования в такой системе озоновооздушной смеси с концентрацией озона выше 1% из воздуха при атмосферном давлении. Изучено влияние геометрических размеров плазмохимического реактора (ПХР) на кинетику синтеза озона.

2. Экспериментальная установка

Для исследования генерирования озона в тлеющем разряде положительной полярности при атмосферном давлении был изготовлен стенд, принципиальная схема которого приведена на рис.1. ПХР для синтеза озона состоял из цилиндрического катода, изготовленного из тонкостенной металлической трубы (диаметром $\varnothing 50$ мм, длиной 28 см) и секционированного анода. Разрядные секции анода собраны на стержне, который расположен вдоль оси цилиндрического катода и закреплен на изоляторах в торцах цилиндрического катода.

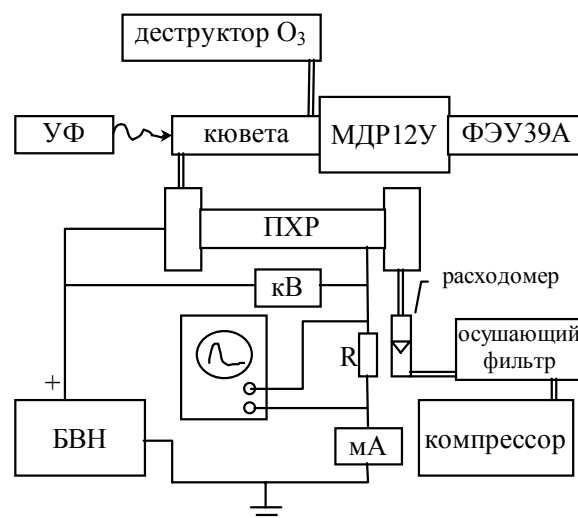


Рис. 1. Схема экспериментального стенда.

В состав стенда входил высоковольтный источник напряжения постоянного тока. Пределы регулирования высокого напряжения составляли от 0 до 25 кВ, при изменении тока в нагрузке от 0 до 10 мА. Контроль напряжения на нагрузке осуществлялся киловольтметром С196. Ток в нагрузке контролировался цифровым миллиамперметром Ф294-3. Импульсы тока исследовались с помощью скоростного осциллографа С1-108 через систему согласования.

Контроль концентрации озона осуществлялся по стандартной спектрометрической методике. Озоновооздушная смесь подавалась в газовую кювету с

кварцевыми окнами и далее на дегазатор. Газовая кювета с длиной оптического пути L_k облучалась источником УФ-излучения на ртутной лампе. Излучение от УФ-лампы, проходя через газовую кювету, попадало на монохроматор МДР – 12. Монохроматическое излучение с выходной щели монохроматора регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-39А. Определение концентрации озона $[O_3]$ производилось на длине волны 253,7 нм по формуле Бугера-Ламберта-Бера:

$$[O_3] = \frac{N_L}{k_{O_3} L_k} \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right) \cdot \frac{\mu}{N_A} \cdot 10^6$$

где $[O_3]$ – концентрация озона, г/м³; $N_L = 2,687 \cdot 10^{19}$ см⁻³ – число Лошмидта; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро; $k_{O_3} = 131,8$ см⁻¹ – коэффициент экстинкции озона на длине волны 253,7 нм; $\mu = 47,889$ г/моль – молярная масса озона; L_k – оптическая длина кюветы, см; I_0 – интенсивность излучения на длине волны 253,7 нм без озона, относительные единицы; I_1 – интенсивность излучения на длине волны 253,7 нм во время измерения концентрации озона, относительные единицы.

Эксперименты проводились с отдельными анодными секциями различного диаметра, что позволяло исследовать работу реакторов при различной величине зазора между вершинами секционированного анода и внутренней поверхностью коаксиального трубчатого катода. Межэлектродный зазор варьировался от 5 до 18 мм. Длина разрядной зоны составляла 240 мм. На этой длине могло размещаться различное количество отдельных разрядных секций. Подвод и отвод газовой смеси осуществлялся с торцов ПХР. Расход газа варьировался от 0,5 до 8 л/мин. и контролировался газовым расходомером ГСБ-400.

С целью определения эффективности синтеза озона в ПХР на тлеющем разряде положительной полярности исследовались характеристики реакторов синтеза озона различных конструкций при работе на осушенном и лабораторном воздухе. Осушка воздуха осуществлялась с помощью силикогелевого фильтра.

3. Электрические характеристики ПХР

Характерные вольтамперные характеристики (ВАХ) ПХР при положительном потенциале на секционированном аноде для различных межэлектродных зазоров приведены на рис. 2.

Видно, что зависимость напряжения U на электродах от тока I в ПХР на тлеющем разряде положительной полярности имеет слабо выраженный линейный рост. При этом, с ростом межэлектродного зазора, напряжение, прикладываемое к ПХР, также возрастает. Следует отметить, что ВАХ ПХР, в случае прокачки осушенного воздуха, и в случае прокачки лабораторного воздуха отличаются незначительно. Это свидетельствует о слабом влиянии паров воды на интегральные электродинамические характеристики ПХР на тлеющем разряде.

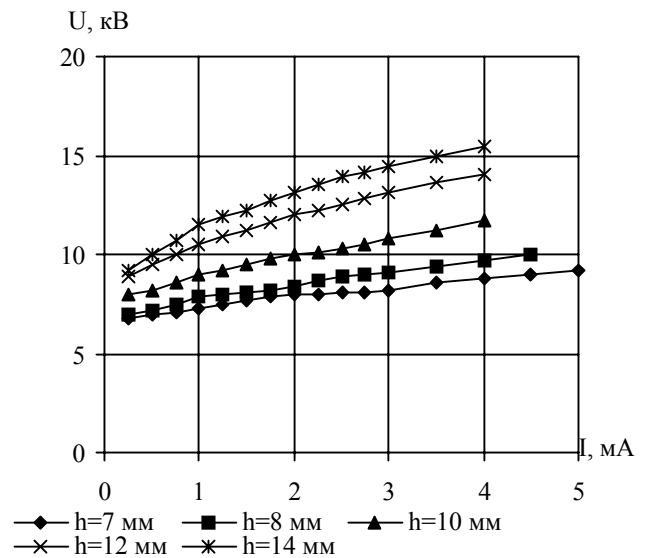


Рис. 2. Вольтамперные характеристики ПХР при различных межэлектродных зазорах h ($L=240$ мм, $Q=1$ л/мин, осушенный воздух)

Для выяснения вклада отдельной плазмохимической секции в электрические характеристики разряда, были сняты ВАХ отдельной плазмохимической секции (ПХС) при различном межэлектродном зазоре (рис. 3).

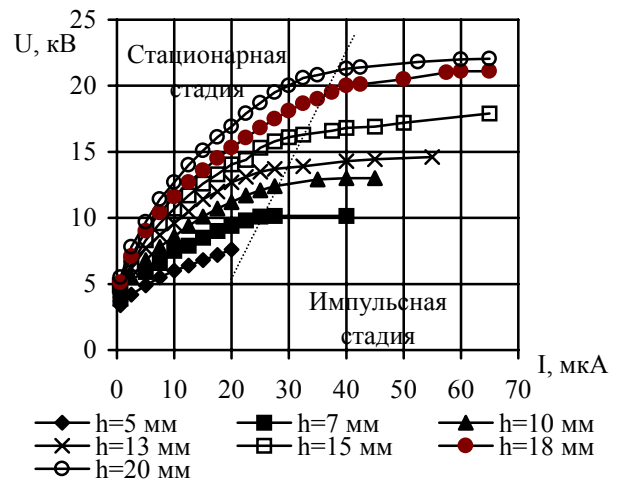


Рис. 3. ВАХ отдельной ПХС при различном межэлектродном расстоянии h ($Q=1$ л/мин., лабораторный воздух).

Полученные ВАХ ПХС могут быть описаны двумя зависимостями, характеризующимися различной скоростью ионизации и различной динамикой прохождения заряженных частиц через разрядный промежуток. Слева от пунктирной линии на графике расположена область, в которой реализуется стационарная стадия горения газового разряда, или как ее еще называют, таунсендовский режим горения разряда [4]. При дальнейшем увеличении приложенного высоковольтного напряжения, происходит изменение хода зависимости напряжения на разряде от тока через разрядный промежуток. Это видно на графике (рис. 3), справа от пунктирной линии, и обусловлено переходом в

импульсную стадию формирования тока разряда. Часть ВАХ, которая соответствует стационарному режиму горения разряда, как и в теории озонаторов на барьерном разряде [3], хорошо описывается квадратичной зависимостью среднего тока от приложенного напряжения

$$I = kU(U - U_0)$$

где U_0 – напряжение зажигания разряда, k – коэффициент, зависящий от геометрии ПХР и состава газовой смеси.

На этой стадии ионизационные процессы происходят в небольшой области возле острия, в которой величина приведенной напряженности электрического поля E/N достаточна для ионизации. Остальная область межэлектродного промежутка является областью дрейфа положительных ионов. Об этом свидетельствует и излучение разряда, наблюдаемое только вблизи анода.

На рис. 4 приведена редуцированная ВАХ отдельной ПХС. Начальные участки ВАХ соответствуют линейной зависимости I/U от U , а тангенс угла наклона определяется емкостью разрядной секции.

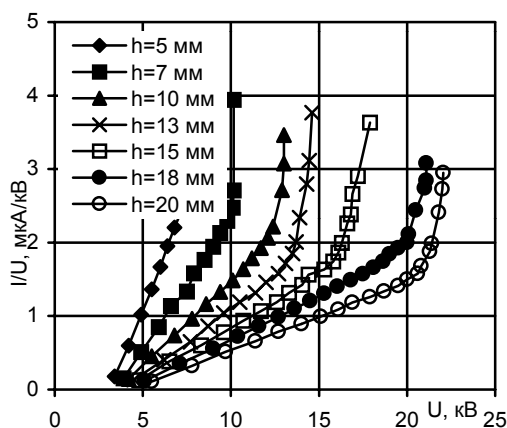


Рис.4. Редуцированная ВАХ ПХС.

С увеличением расстояния между электродами угол наклона уменьшается, т.к. емкость разрядной секции тоже уменьшается, аналогично тому, как это имеет место и для барьерного разряда.

При достижении на электродах некоторого критического значения напряжения, происходит изменение физических процессов, обуславливающих образование и перенос заряженных частиц. Вторая стадия имеет более быстрый (экспоненциальный) рост тока с ростом напряжения, что свидетельствует о включении более интенсивного механизма ионизации или об увеличении области рождения заряженных частиц. Ток на данной стадии имеет импульсный характер, что обусловлено накоплением положительного объема заряда и квазипериодическим запирающим разрядного промежутка. Излучение из разряда на данной стадии более интенсивное и наблюдается во всем межэлектродном промежутке.

Интересно отметить, что зависимость тока от

межэлектродного расстояния, при фиксированном значении U/h имеет линейный характер (рис.5).

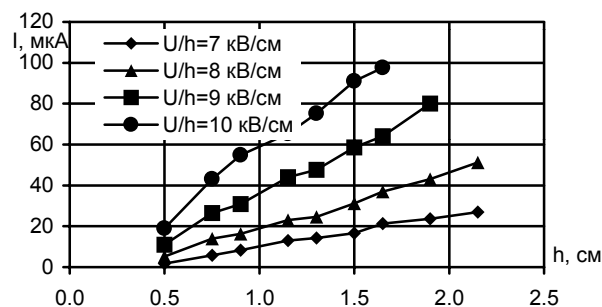


Рис. 5. Зависимость тока разряда от межэлектродного расстояния при фиксированном U/h .

Это обусловлено постоянством подвижности ионов в области экспериментально реализуемых значений приведенной напряженности электрического поля в разрядном промежутке.

4. Генерация озона

На рис. 6 представлена зависимость концентрации озона в генерируемой реактором озоновоздушной смеси, от удельной мощности, вложенной в разряд, для случаев осушенного и лабораторного воздуха.

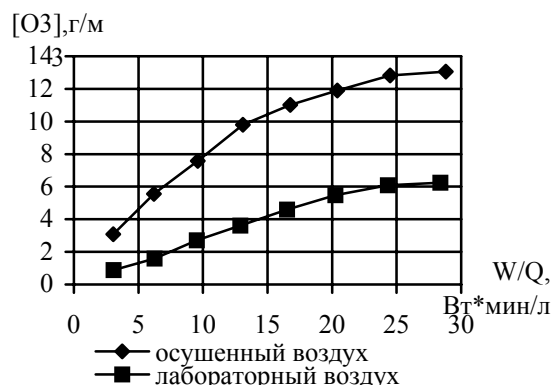


Рис. 6. Зависимость концентрации озона от удельной мощности, вложенной в разряд, для осушенного и лабораторного воздуха ($L=220$ мм, $h=14$ мм)

Обращает на себе внимание тот факт, что при работе на осушенном воздухе, концентрация озона в генерируемой озоновоздушной смеси почти в два раза выше, чем для лабораторного воздуха. При этом, ВАХ ПХР для этих двух случаев практически одинаковы. Для разряда в осушенном воздухе, в сравнении с лабораторным воздухом, можно только указать на незначительное подрастание напряжения при одинаковом токе через реактор. Такое поведение концентрации озона от удельной мощности, вложенной в разряд, может быть обусловлено особенностью кинетики взаимодействия в атмосферном воздухе атомов кислорода с парами воды и ее производными, нарабатываемыми в разряде.

В классической теории озонаторов, при расчете кинетики электросинтеза озона, применяют так называемый параметр Беккера $\beta=W/Q$ - удельная мощность, вложенная в единицу объема газа, прокачиваемого через озонатор в единицу времени. При

этом, различают два предельных случая реакций в потоке [5]: случай идеального вытеснения и случай идеального смешения. Случаю идеального вытеснения соответствует уравнение Васильева-Кобзева-Еремина:

$$\frac{[O_3]}{[O_2]} = (k_0 / k_1) \times (1 - \exp(-k_1 W / Q)),$$

где $[O_3]$ - концентрация озона на выходе озонатора.

Это уравнение может отвечать или нулевому, или первому порядку реакции образования озона и первому порядку реакции разложения. Здесь k_0 является константой образования, а k_1 - константой разложения озона.

Случай идеального смешения описывается уравнением Беккера

$$\frac{[O_3]}{[O_2]} = \left(k_0 \frac{W}{Q} \right) / \left(1 + k_1 \frac{W}{Q} \right).$$

В этом случае k_0 - это константа образования озона, а k_1 - сумма констант образования и разложения озона.

При малых значениях параметра Беккера оба уравнения дают одинаковую зависимость концентрации озона от параметра Беккера:

$$\frac{[O_3]}{[O_2]} = k_0 \beta$$

Это позволяет, из найденной в эксперименте зависимости концентрации озона от параметра Беккера β , по тангенсу угла наклона начального участка кривой, оценить константу формирования озона в ПХР на тлеющем разряде. Для ПХР, характеристика которого приведена на рис. 2, на осушенном воздухе, константа $k_0 = 0,04$ л/Вт*ч, что находится в удовлетворительном соотношении с результатами, полученными в [6].

Как отмечалось выше, одним из факторов, влияющих на эффективность синтеза озона, является возрастание концентрации озона при прохождении озоновоздушной смеси вдоль реактора. Действительно, с ростом концентрации озона, напряжение на последующих анодных секциях повышается, т.е. создается неоднородность электрических свойств реактора вниз по потоку, что приводит к переходу газового разряда из тлеющей формы в искровую.

Были выполнены эксперименты, в которых одинаковое количество анодных секций располагалось на разном расстоянии друг от друга, т.е. изменялась длина разрядной зоны. При этом, фиксировалась мощность, вкладываемая в разряд.

В качестве примера на рис. 7 приведена зависимость концентрации озона на выходе ПХР от длины секционированного анода при фиксированном количестве анодных секций для расхода газа через реактор $Q = 1$ л/мин.

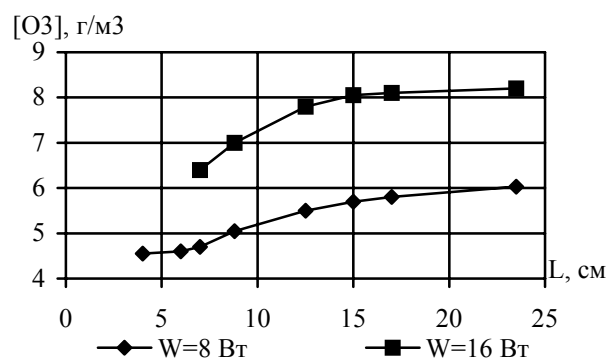


Рис. 7. Зависимость концентрации озона от длины электродной системы для различных мощностей, вложенных в разряд. ($Q=1$ л/мин., $h=14$ мм)

Качественно аналогичные результаты были получены и для расходов газа $Q = 2$ л/мин и $Q = 3$ л/мин.

Анализ результатов показывает, что с увеличением расстояния между секциями, а, следовательно, и с увеличением длины электродной системы, эффективность синтеза озона в ПХР возрастает и выходит на постоянный уровень при расстоянии между отдельными анодными секциями больше, чем величина межэлектродного зазора.

Влияние величины межэлектродного зазора на генерацию озона исследовалось в серии экспериментов, в которых ширина зазора изменялась в широких пределах. На рис. 8. и 9 представлены зависимости концентрации озона от мощности, вложенной в разряд, для различных разрядных промежутков h , при расходе газа $Q=1$ л/мин. и 3 л/мин.

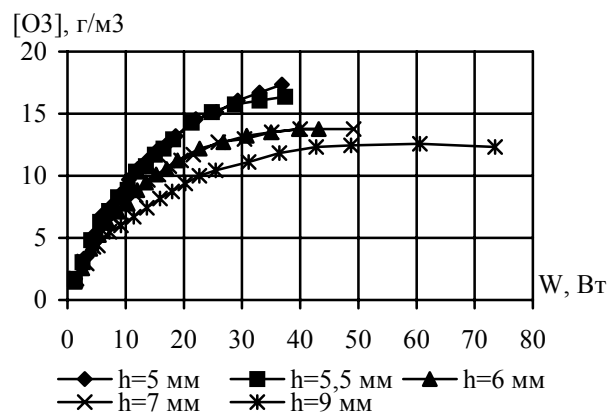


Рис. 8. Зависимость концентрации озона от мощности, вложенной в разряд, для различных межэлектродных промежутков h ($L=240$ мм, $Q=1$ л/мин.)

Из рис. 8 видно, что при расходе газа $Q=1$ л/мин., концентрация озона в ПХР выходит на насыщение, что обусловлено как большим значением параметра Беккера, так и ростом температуры газа в реакторе. Следует отметить, что эффективность синтеза озона в ПХР при межэлектродном промежутке $h = 5$ мм почти в 1,5 раза выше, чем при промежутке $h = 9$ мм. Можно предположить, что это связано с тем, что при уменьшении ширины межэлектродного промежутка, большее количество газа обрабатывается в разряде, то есть, снижается количество газа, который проходит вне

разрядной зоны.

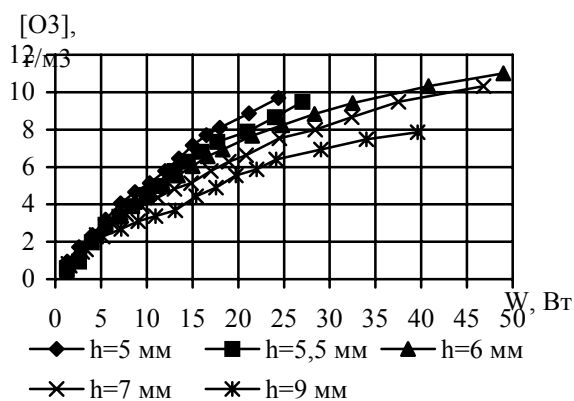


Рис. 9. Зависимость концентрации озона на выходе ПХР от мощности, вложенной в разряд, при различных межэлектродных промежутках h ($L=240$ мм, $Q=3$ л/мин.)

Для проверки зависимости концентрации озона от параметра Беккера β , исследована генерация озона при различных расходах газа Q при фиксированном межэлектродном расстоянии (рис. 10)

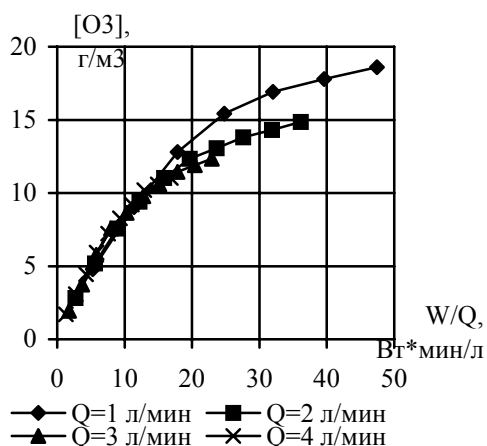


Рис. 10. Зависимость концентрации озона $[O_3]$ от удельной мощности W/Q для различных расходов газа Q .

Полученная экспериментальная зависимость концентрации озона $[O_3]$ от удельной мощности, вложенной в разряд, находится в хорошем соответствии с модельным уравнением Васильева-Кобзева-Еремина для кинетики синтеза озона для случая идеального вытеснения.

Работа выполнена при поддержке УНТЦ (проект №1069).

Литература

1. Rip G. Rice, Ozone Reference Guide, EPRI Report, St. Louis, MO, 1996.
2. Ю.С. Акишев, М.Е. Грушин, И.В. Кочетов, А.П. Напартович, М.В. Панькин, Н.И. Трушкин. Физика плазмы. 2000, т. 26, №2, с. 157-163.
3. В.Г. Самойлович, В.И. Гибалов, К.В. Козлов. Физическая химия барьерного разряда. М., Изд. МГУ, 1989.
4. Л. Леб. Основные процессы электрических разрядов в газах. М.-Л., Госизд. Техн.-теор. лит. 1950.
5. С.С. Васильев, Н.И. Кобзев, Е.Н. Еремин // Журнал физической химии. 1936, Т. 7, С. 619.
6. C. Monge, R. Peyrous, B. Held Optimization of Corona Wire-to-Cylinder Ozone Generator. Comparison with Economical Criteria. Part I: Oxygen // Ozone Science and Engineering. 1997, Vol. 19, N 6, p. 533-547.