

СИНТЕЗ ОЗОНА В ИГЛА-ПЛОСКОСТЬ ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ В ВОЗДУХЕ

В.И. Голота, Б.Б. Кадолин, В.И. Карась, И.А. Пащенко, С.Г. Пугач, А.В. Яковлев
ННЦ ХФТИ, ул. Академическая 1, Харьков, 61108, Украина
paschenko@kipt.kharkov.ua

Представлены результаты исследований отрицательной и положительной короны, а также нестационарного стримерного разряда. Экспериментально изучался синтез O_3 . Проведено исследование излучения окиси азота NO и атомарного кислорода O на длине волны 777,1 нм. Была предложена концепция синтеза озона в газовом разряде атмосферного давления.

PACS: 12.20.-m, 13.40.-f, 13.60-Nb, 13.88.+e

1. ВВЕДЕНИЕ

Мировая тенденция роста производства озона стимулирует поиск новых, более эффективных методов и систем синтеза озона, на первый план выдвигаются вопросы повышения надежности озонаторов и снижения энергозатрат на синтез озона. Большинство озонаторов, которые выпускаются в мире, являются установками с барьерным разрядом. Однако в последнее время, большое внимание уделяется и генераторам синтеза озона с безбарьерными типами разрядов, в частности с газовым разрядом атмосферного давления в системе электродов типа игла-плоскость.

Как известно, основной реакцией синтеза озона является трехтельная реакция $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$. Концентрации O_2 и M задаются составом рабочего газа. Следовательно, основной задачей, с точки зрения уменьшения энергозатрат на производство озона, является увеличение эффективности наработки атомарного кислорода, т.е. увеличение скорости диссоциации O_2 .

В зависимости от условий в газовом разряде диссоциация O_2 может идти по разным каналам (пороги реакций ~ 6 эВ, 20 эВ). Какой из диссоциативных процессов будет доминирующим, зависит от энергии электронов и состава газовой смеси. Таким образом, зная всю цепочку процессов, приводящих к диссоциации O_2 , можно попытаться оптимизировать параметры разряда с целью эффективного получения атомарного кислорода, а следовательно и озона.

Данная работа была направлена на определение цепочки физических процессов, приводящих к образованию озона в нестационарном стримерном разряде в воздухе. Для этого был проведен анализ процессов, характерных для отрицательной (ОК) и положительной (ПК) короны, а также для нестационарного стримерного разряда (СР). Для всех трех типов разрядов экспериментально исследовалась эффективность синтеза O_3 , а также изучалось излучение NO (γ -система) и атомарного кислорода O на длине волны 777.1 нм. Озон и окись азота являются продуктами синтеза разряда. Их генерация осуществляется благодаря наличию атомарного кислорода, поэтому их наличие служило косвенным подтверждением процессов диссоциации O_2 .

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Газовый разряд зажигался в лабораторном воздухе при атмосферном давлении между двумя электродами, один из которых был изготовлен из тантала и имел форму иглы, а другой – нержавеющей пластины. Межэлектродное расстояние составляло $h=10$ мм. Электродная система находилась в герметичной камере. С целью исследования разных типов разряда (положительной и отрицательной короны, нестационарного стримерного разряда) имелась возможность изменять полярность острейного электрода и его потенциал.

Напряжение на электроды подавалось от стабилизированного высоковольтного источника постоянного тока. Для получения вольт-амперных характеристик разряда контролировались напряжение на межэлектродном промежутке U и средний ток разряда I_{cp} .

Тип разряда определялся по характеру токового сигнала, который регистрировался с шунта 50Ω осциллографом Tektronix TDS-210.

Для поддержания стационарных условий по составу газовой смеси и для измерения концентрации озона при проведении эксперимента осуществлялась постоянная прокачка лабораторного воздуха через разрядную камеру с расходом $Q=1$ л/мин.

На выходе из разрядной камеры была предусмотрена возможность измерять концентрацию озона по поглощению Хиггинса-Хартли на длине волны 253,7 нм с помощью монохроматора МДР-12У и ФЭУ-39А.

Для каждого типа разряда регистрировались спектры излучения в диапазоне длин волн 200...800 нм с помощью монохроматора МДР-12У с дифракционными решетками 1200 и 600 штрихов на мм и ФЭУ-39А, ФЭУ-79А.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Прежде всего, рассмотрим какие физические процессы характерны для отрицательной короны, положительной короны и стримерного разряда.

3.1. ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ КОРОНА (РЕЖИМ ИМПУЛЬСОВ ТРИЧЕЛЯ)

Ионизационные процессы идут только в непосредственной близости от острейного электрода (ионизационная зона), где имеется сильное электрическое поле (≥ 115 Тд для воздуха). В этой области

сечение ионизации больше сечения прилипания электронов к молекулам O_2 . Через остальное пространство ток переносится отрицательными ионами, которые вытягиваются имеющимся там слабым полем. Газ вне ионизационной зоны разряда не ионизован и не возбужден.

Нестационарные явления (импульсы Тричеля) в отрицательной короне обусловлены электроотрицательностью газа. В воздухе электроны движутся от острия в направлении уменьшающейся напряженности электрического поля и прилипают к молекулам O_2 . Объемный заряд отрицательных ионов уменьшает напряженность электрического поля в ионизационной зоне. Интенсивность ионизационных процессов и ток уменьшаются. В электро-положительных газах режим импульсов Тричеля не наблюдается. После рассасывания объемного заряда процесс повторяется вновь [1].

3.2. ПОЛОЖИТЕЛЬНАЯ КОРОНА

Положительная корона (стационарный разряд) характеризуется Таунсендовской ионизацией только в области, где $E/N \geq 115$ Тд (E – напряженность электрического поля, N – плотность газа). Электроны, появляясь в ионизационной зоне, движутся в направлении увеличивающегося E/N и процессы прилипания не эффективны. Ток в промежутке замыкается дрейфом положительных ионов.

3.3. СТРИМЕРНЫЙ РАЗРЯД

Напомним, что данный тип газового разряда существует только в электроотрицательных газах. Стример зарождается в генерационной зоне вблизи поверхности анода и распространяется через разрядный промежуток благодаря вторичным механизмам (фотоионизации) к катоду. Согласно критерию лавинно-стримерного перехода [1-3] электрическое поле положительно заряженной головки стримера

должно поддерживать процессы, при которых она сформировалась, и обеспечивать условия для поддержания фотоионизации. Т.е. процессы прилипания перед и внутри головки стримера практически отсутствуют, а сама головка стримера идентична ионизационной зоне положительной короны. Головку стримера с анодом связывает квазинейтральный канал, поле в котором мало. Электроны, попадая из области сильного поля головки ($E/N \sim 1000$ Тд [3]) в канал стримера, прилипают. Процессы прилипания не только делают возможным существование нестационарного стримерного разряда, но и, как и в случае отрицательной короны, обуславливают ряд его особенностей, таких как вторичная волна ионизации [4].

Анализ результатов многочисленных экспериментальных и теоретических исследований позволяет сделать вывод, что в генерационных зонах положительной и отрицательной корон, а также в головке стримера в нестационарном стримерном разряде протекают одни и те же процессы (существует только количественная разница). Основные отличия у этих типов разрядов заключены вне зон ионизации – главенство процессов прилипания в отрицательной короне и в нестационарном стримерном разряде и практическое отсутствие отрицательных ионов в положительной короне.

3.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ДАННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Для всех трех типов разряда были сняты вольтамперные характеристики с одновременной регистрацией концентрации O_3 на выходе из разрядной камеры. Полученные зависимости для положительного потенциала на острие представлены на рис. 1.

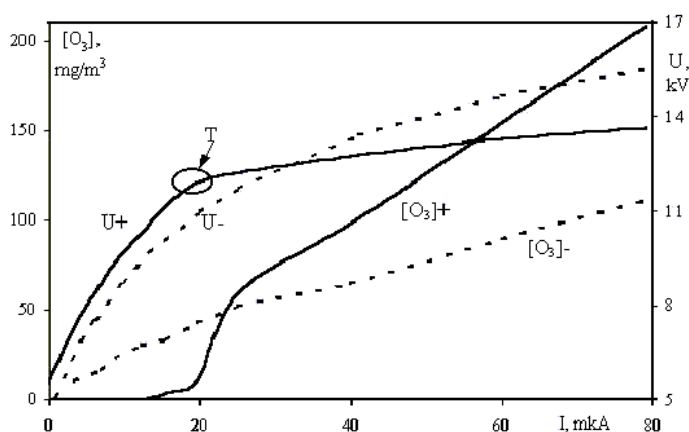


Рис. 1. ВАХ и зависимость концентрации O_3 от напряжения на промежутке (сплошные линии – положительный потенциал на игле, пунктирные линии – отрицательный потенциал на игле)

На ВАХ, соответствующей положительной полярности острейшего электрода, можно наблюдать резкое изменение закона зависимости тока от приложенного к промежутку напряжения (область Т, рис. 1). Именно эта точка и разделяет режимы положительной короны и нестационарного стримерного разряда [5].

Косвенным подтверждением диссоциации O_2 является наличие окиси азота NO , получающейся в реакциях с участием атомарного кислорода. Для качественного анализа синтеза NO для всех трех типов разряда были сняты спектры излучения в диапазоне длин волн 200...300 нм (рис. 2) с целью зарегистрировать систему $\gamma\text{-NO}$ ($A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$). Спектры излучения разных типов разряда регистрировались при

практически одинаковой мощности вкладываемой в разряд.

Линии спектров были идентифицированы как излучение NO (γ -серия (${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$)) и излучение N_2 (Π^+ Стримерный разряд

система ($C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$), IV^+ система ($D^3\Pi \rightarrow B^3\Pi$), система Вегарда-Каплана (V-K) ($A^3\Sigma \rightarrow X^1\Sigma$). Исследовались различия в спектрах излучения СР, ОК и ПК.

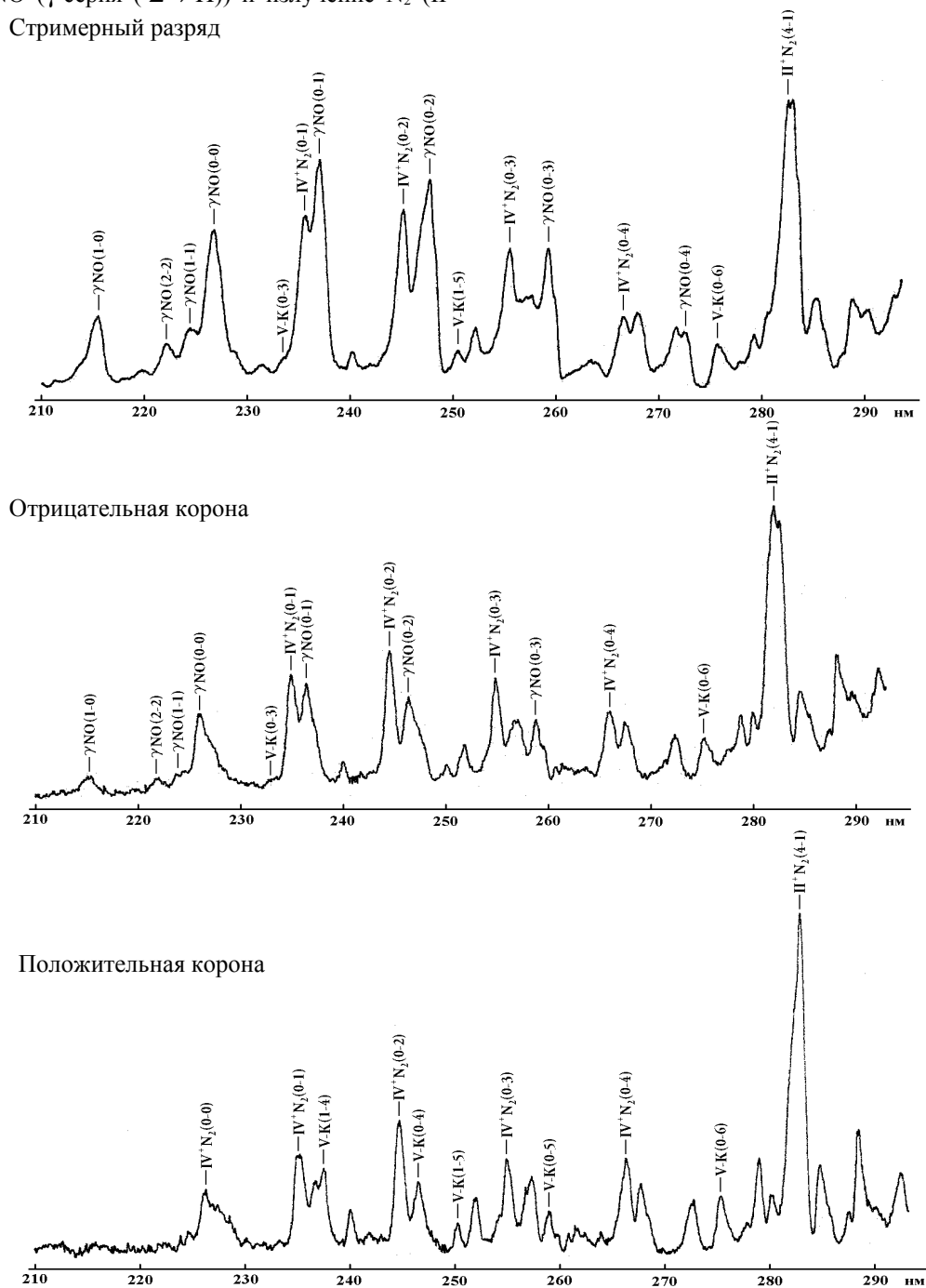


Рис. 2. Спектры излучения разряда

Результаты экспериментальных исследований и анализа физических процессов для нестационарного стримерного разряда, положительной и отрицательной корон сведены в таблице. В ней представлены энергозатраты на синтез озона w по отношению к энергозатратам в нестационарном стримерном разряде w_{sd} (колонка 1), интенсивности излучения пере-

хода γ -NO (0-1) по отношению к интенсивности перехода $IV^+ N_2$ (0-1) $I_{\gamma NO(0-1)} / I_{IV^+ N_2(0-1)}$ (колонка 2), интенсивность излучения O (777.1 нм) по отношению к интенсивности перехода $\Pi^+ N_2$ (0-3) $I_{O(777.1)} / I_{\Pi^+ N_2(0-3)}$ (колонка 3), роль отрицательных ионов (колонка 4).

Экспериментальные результаты

	1	2	3	4
	$\frac{w}{w_{sd}}$	$\frac{I_{\gamma NO(0-1)}}{I_{IV^+ N_2(0-1)}}$	$\frac{I_{O(777.1)}}{I_{III^+ N_2(0-3)}}$	Отрицательные ионы
СР	1	1.32	0.2	Существование данного типа разряда определяется прилипанием электронов в канале стримера
ОК	~2	0.91	0.1	Отрицательные ионы обуславливают импульсный режим
ПК	>10	≈0	0.02	Отрицательные ионы практически отсутствуют

4. КОНЦЕПЦИЯ СИНТЕЗА O₃

Видна (см. табл.) строгая корреляция между наличием в разряде отрицательных ионов, т.е. процессов прилипания с наличием (или следами) продуктов диссоциативных процессов. Таким образом, можно сделать вывод, что электроны эффективно диссоциируют молекулярный кислород, двигаясь из области с большой напряженностью электрического поля в сторону ее уменьшения. Это приводит к уменьшению энергии электронов и увеличению эффективности процессов диссоциативного прилипания.

Можно заключить, что процессы ионизации и диссоциации O₂ разделены во времени и/или пространстве. Кроме этого, так как в нестационарном стримерном разряде электроны движутся из области ионизации (головка стримера) в направлении уменьшающейся напряженности электрического поля и, производя акт диссоциации, обладают энергией до-

статочной только для процесса O₂+e→O₂⁻ (0.5 эВ), то можно сделать вывод, что плотность атомарного кислорода (а тем более озона), образуемого стримером, не может превышать плотность электронов в головке стримера.

Таким образом, эффективная диссоциация O₂ должна осуществляться в два этапа. На первом, электрическими полями с E/N~1000 Тд и более должна достигаться необходимая плотность электронов в стримерном канале. На втором, электроны должны оказаться в электрических полях с E/N~100 Тд, в которых эффективно будут протекать диссоциативные процессы. Более эффективно получать данные условия позволят особенности питающего напряжения (например, импульсное питание).

На основе данной концепции нам удалось создать генератор озона на стримерном разряде со следующими параметрами: концентрация O₃ – 2...5 %, энергопотребление – 8...13 Вт·час/гO₃, рабочий газ – 20 % N₂ + 80 % O₂.

Данная работа была поддержана Украинским научно-технологическим центром (проект № 2144).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Леб. *Основные процессы электрических разрядов в газах*. М.-Л., 1950.
2. Ю.П. Райзер. *Физика газового разряда*. М.: "Наука", 1987.
3. Э.М. Базелян, Ю.П. Райзер. *Искровой разряд*. МГУ, 1997.
4. R.S. Sigmond // *J.Appl.Phys.*, 1984, v.56, №5, p 1355.
5. А.А. Бруев, В.И. Голота, Л.М. Завада, Б.Б. Кадолин, В.И. Карась, И.А. Пашенко, С.Г. Пугач // *ВАНТ*, 2000, №1, с. 50-53.