

Об энергозатратах на образование озона в барьерном разряде при разной площади электродов¹

СОКОЛОВА М.В.

Приводится объяснение экспериментальных данных, касающихся снижения энергозатрат на образование озона с ростом концентрации озона. Проанализированы результаты по влиянию площади электродов на энергозатраты.

Ключевые слова: озонаторы, барьерный разряд, площадь электродов, концентрация озона, энергозатраты, эксперимент

Устройства, использующие электрический разряд в воздухе или кислороде для получения озона (O_3), называемые генераторами озона (или озонаторами), имеют в настоящее время широкое применение в различных областях. Основными потребителями озона являются технологии подготовки питьевой воды, для которых требуются генераторы озона высокой производительности. При подготовке питьевой воды острой проблемой являются высокие энергозатраты на генерацию озона, поэтому изучение возможности получения оптимального соотношения выхода озона и затрат энергии на его образование является важной задачей. В этом плане представляет большой интерес доклад [1], в котором рассмотрены разные методы измерения электрической мощности, затрачиваемой на образование озона для генераторов разной конструкции и разной производительности (рис. 1). Показывается наличие минимума в кривой зависимости энергозатрат \mathcal{E} от концентрации озона (C_{O_3}) и представлены данные, из которых следует, что с увеличением площади (S) электродов энергозатраты уменьшаются. К сожалению, в [1] нет объяснения полученных результатов.

В предлагаемой статье в порядке обсуждения предлагается объяснение полученных в [1] экспериментальных данных, основанное на анализе электрофизических, плазмохимических, термо- и газодинамических процессов, которые могут происходить при развитии барьерного разряда в кислороде. Анализ основан на результатах исследований, проведенных автором для разрядов разного вида, включая разряд в кислороде, барьерный объемный разряд, поверхностный разряд в воздухе в разных условиях [2–5].

Хорошо известно, что объемный барьерный разряд, происходящий в газовом промежутке меж-

An explanation is proposed to experimental data relating to the reduction of energy expenditures for generation of ozone that is observed with a growth of ozone concentration. The results of experiments on studying how the area of electrodes influences the energy expenditures are analyzed.

Key words: energy expenditures, ozone concentration, barrier discharge, area of electrodes, barrier material

ду электродами, из которых хотя бы один покрыт слоем диэлектрического материала, включает объемную часть, соответствующую процессам в промежутке между электродами, и разряд в газовом слое у поверхности диэлектрического барьера. При этом установлено, что поверхностная часть барьерного разряда вносит существенный вклад в процессы образования озона. Образование озона осуществляется в ходе плазмохимических реакций в среде, возникающей при разряде в газе и являющейся низкотемпературной плазмой высокого давления. Химическая активность низкотемпературной плазмы во многом определяется механизмом передачи энергии от электрического поля на внутренние степени свободы тяжелых частиц: молекул, атомов и ионов. Главную роль в указанном процессе играют электроны. Поэтому важнейшими параметрами рассматриваемой системы, определяющими ее химическую активность, следует считать характеристики электронной компоненты плазмы, а именно:

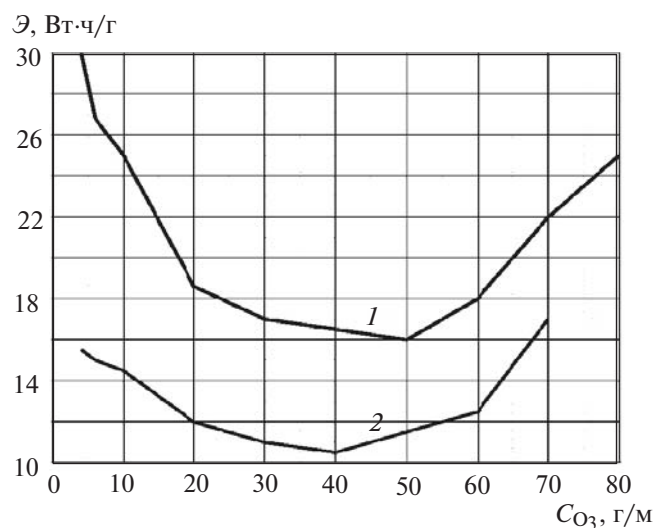


Рис. 1. Энергозатраты на образование озона разных концентраций для плоских озонаторов разной площади электродов (по [1]): 1 — площадь электрода 12 см², стекломаль D=0,35 мм; 2 — площадь электродов 50 см², керамика Al₂O₃ D=0,63 мм

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 2.1.2/13478).

электронную плотность и функцию распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) [6, 7]. Эта функция зависит от напряженности электрического поля в плазме и от каналов потерь энергии электронами при столкновении с тяжелыми частицами, которые, в свою очередь, зависят от химического состава плазмы [6].

Как известно, процесс образования озона при электрическом разряде в газе, содержащем кислород (чистый кислород или воздух), включает цепочку реакций, первой из которых является образование свободных электронов в реакции ионизации, причем константа реакции является функцией напряженности электрического поля:

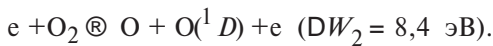
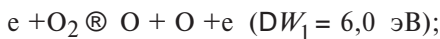


где DW – пороговая энергия.

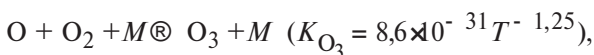
Следующим этапом является диссоциация молекулы O_2 при столкновении со свободным электроном, что приводит либо к диссоциативному прилипанию:



либо происходит диссоциация при электронном ударе по реакции, имеющей разный порог DW процесса:



Молекула O_3 образуется далее в реакции с участием атомарного кислорода и молекулы O_2 :



причем в последней реакции третьей частицей M является молекула O_2 , а константа реакции K_{O_3} зависит от температуры. Одновременно с образованием озона идет и его разложение через реакцию:



Как было показано в [3], суммарная вероятность диссоциации молекулы (P_d) кислорода, включающая все возможные реакции диссоциации, в диапазоне энергии W от порога диссоциации ($DW = 6,0$ эВ) до энергии порядка энергии ионизации кислорода ($DW = 12,07$ эВ) велика и составляет $P_d \gg 0,65$. Таким образом, для образования озона из всего количества свободных электронов, образующихся при разряде, требуются лишь электроны определенных энергий (от 6 до 12 эВ).

Распределение электронов, образованных в разряде, по энергиям подчиняется функции распределения $f(W)$, при нахождении которой необходимо

учитывать наличие электрического поля с напряженностью E . Расчеты, проведенные для ряда газов (обзор подобных расчетов приводится во многих монографиях по разряду в газах), показывают, что с увеличением приведенной напряженности электрического поля E/p , где p – давление газа, вид $f(W)$ изменяется как схематично показано на рис. 2, где область между выделенными границами соответствует электронам с энергией, позволяющей осуществлять диссоциацию молекулы кислорода. Таким образом, если увеличивать напряжение на электродах генератора озона, что ведет к росту напряженности поля в разрядном промежутке и к росту мощности разряда через усиление ионизации, то одновременно с ростом числа свободных электронов, что отражается в росте тока, увеличивается и доля электронов с энергиями, требующимися для диссоциации. Вероятность прохождения реакций с образованием озона увеличивается. Из этого следует, что количество образующегося озона зависит от соотношения общего числа электронов N и числа электронов, эффективных для осуществления диссоциации N_d . Можно предположить, что с увеличением напряжения, что ведет к росту напряженности поля и повышению мощности разряда, сначала преобладает рост N_d (энергозатраты снижаются), а затем – с ростом средних энергий электронов – доля эффективных для диссоциации электронов уменьшается, что приводит к увеличению энергозатрат. Это и может привести к наблюдаемому минимуму в кривой зависимости $\mathcal{O} = f(C_{\text{O}_3})$.

Однако подобный результат может иметь место только в том случае, если анализируются энергозатраты на синтез озона, не включающие потери энергии, не связанные с образованием озона в разрядном промежутке. Мощность разряда при всех

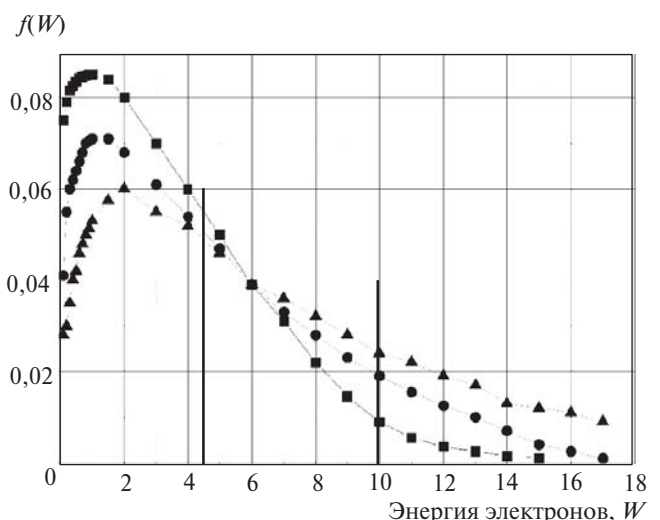


Рис. 2. Функции распределения электронов по энергиям (стилизованное представление) для разных приведенных значений напряженности электрического поля: E/p (▲) > E/p (●) > E/p (■)

методах ее измерения, описанных в [1], результаты которых не вызывают сомнения, включает дополнительно, как минимум, потери в барьере (в твердом диэлектрике). Разделить общую измеряемую мощность на составляющие, соответствующие отдельно синтезу озона и потерям, не связанным с его образованием, экспериментально трудно, и данных по таким раздельным измерениям в литературе пока нет. Можно предположить, что потери энергии, не связанные непосредственно с образованием озона в разряде, косвенно влияют на его концентрацию через нагрев барьера. Основной причиной нагрева твердого диэлектрика в барьерном разряде является передача барьеру энергии ионов, образованных в разряде, энергия которых зависит от напряженности поля в газовом промежутке и от длины газового зазора между электродами. С ростом напряжения, т.е. с ростом мощности, растет как энергия ионов и их число (увеличивается число отдельных микроударов в газовом промежутке), так и нагрев барьера, что ведет уже к усилению разложения озона и снижению его концентрации.

Большое значение для оценки эффективности работы генератора озона могли бы иметь представленные в [1] данные о влиянии площади электродов на энергозатраты. Для объяснения такого влияния необходимо сопоставлять скорости приведенных выше реакций (константы реакций), ведущих к образованию озона, со временем пребывания газа в зоне разряда. Имеющиеся экспериментальные данные [6] свидетельствуют, что озон образуется примерно через 10 мкс после возникновения свободных электронов, полученных в процессе ударной ионизации. Длительность отдельных микроударов, составляющих барьерный разряд, не превышает 10 нс. При значениях частоты питающего напряжения 10–50 кГц, использованных в [1], длительность периода воздействующего напряжения составляет 100–20 мкс. Таким образом, в течение одного периода приложенного напряжения, во всех микроударах, возникших за это время в газовом промежутке, успевает образоваться озон.

Так как микроудары распределены по площади электродов, то с увеличением площади общее число микроударов в каждый период увеличивается, что наблюдается и в форме параллелограммов мощности, приводимых в [1]. Каждый единичный объем газа, проходящего через разрядный промежуток, многократно подвергается действию микроударов, и чем длительнее пребывание газа в области разряда, тем больше микроударов произойдет в этом объеме, тем больше будет образовано озона. По данным [1] можно оценить минимальное время пребывания газа в разрядной зоне исследованных озонаторов разной площади. Для

озонатора с малой площадью (12 см^2) ширина разрядного промежутка $d = 0,5 \text{ мм}$, а объем составляет $0,6 \text{ см}^3$. В аналогичном по конструкции озонаторе с площадью 50 см^2 и шириной разрядного промежутка $d = 0,35 \text{ мм}$ объем разрядной зоны составляет уже $1,75 \text{ см}^3$. При указанном в [1] расходе кислорода, равном $0,01 \text{ м}^3/\text{час}$, время пребывания газа в зоне разряда минимально составляет $0,2 \text{ с}$ и $0,56 \text{ с}$ для малого и большего озонаторов соответственно. За это время в озонаторе с большей площадью газ подвергается более многократному воздействию разряда, чем в таком же озонаторе с малой площадью, что и должно привести к увеличению количества образующегося озона. Следует отметить, что при изменении длины разрядного промежутка с $0,35$ до $0,5 \text{ мм}$ должны измениться и характеристики самого микроудара, что также может влиять на выход озона, но этот факт требует дополнительного более подробного анализа.

Более того, анализ всех перечисленных процессов с учетом изменения условий разряда и потерь энергии в диэлектрике, что требует дополнительно знания температуры выходящего из генератора газового потока и температуры поверхности барьера, может дать иной характер зависимости энергозатрат на получение озона от его концентрации, отличный от представленного в [1].

В приведенных рассуждениях принято, что весь поступающий в озонатор газ равномерно проходит весь объем озонатора, т.е. не учитывается действительное время пребывания газа в разрядном промежутке, зависящее от характера движения потока газа по промежутку. Конструкция исследованных плоских озонаторов обеспечивает вход газа через единственное боковое отверстие и выход газа в центре плоских электродов. Линейная скорость потока газа в разных участках разрядного промежутка при такой конструкции разная не только в пределах одного озонатора, но и существенно отличается для озонаторов разной площади, так что время пребывания газа в большем озонаторе может в действительности быть значительно больше значений, полученных приближенной оценкой. Подтверждением приводимых предположений является полученное в [1] незначительное уменьшение энергозатрат при увеличении площади электродов с 220 до 550 см^2 для коаксиальных озонаторов, в которых сама конструкция предопределяет равномерное движение газа по всей длине.

Эксперименты [1] проводились при разной частоте питающего напряжения: от 10 до 50 кГц , при этом не указано, менялась ли интенсивность охлаждения газа в разрядной зоне при переходе на повышенную частоту. При указанных частотах интенсивность нагрева газа в разрядной зоне и электро-

дов может быть очень большой. По результатам экспериментов [5] нагрев газа и электродов в плоском озонаторе (площадь разрядной зоны 12 см^2), использующем поверхностный разряд по керамике 22ХС при воздействии переменного напряжения частотой 14 кГц, приводит к существенному изменению разрядных характеристик. При увеличении температуры газа в разрядном промежутке выше $500 \text{ }^\circ\text{C}$ меняется характер разряда: увеличивается число микроударов за период и существенно меняется их амплитуда (см. осциллограммы рис. 3, а и в).

Аналогичные измерения характеристик разряда при нормальной температуре входящего газа, но при частоте питающего напряжения 50 кГц показали аналогичный характер изменения осциллограмм тока, как и в случае внешнего нагрева газа в разрядной зоне при частоте 14 кГц (см. рис. 3). При этом температура выходящего из разрядной зоны газа при частоте 50 кГц превысила $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Естественно, что нагрев газа при высокой частоте существенно влияет на разложение озона, поэтому использование повышенной частоты питающего на-

пряжения требует отдельного анализа. Однако в [1] этот вопрос не рассмотрен вообще.

Следует дополнительно отметить, что в [1] сравниваются данные, полученные для озонаторов с разным материалом диэлектрического барьера. Аналогичные измерения, проведенные для генератора озона, использующего поверхностный разряд [8], показывают, что материал барьера и характеристики его поверхностного слоя существенно влияют на характер разряда и интенсивность образования озона, при этом использование керамики Al_2O_3 дает наибольший выход озона при прочих равных условиях. К сожалению, представленные в [1] результаты не позволяют провести более подробный анализ влияния материала барьера на энергозатраты в исследованных барьерных озонаторах.

В заключение следует отметить, что описанные в [1] методы измерения мощности не вызывают сомнений, однако, по нашему мнению, сделанная в докладе оценка характера влияния площади электродов на энергозатраты, проведенная без учета теплофизических и газодинамических процессов и без сопоставления результатов измерений для строго одинаковых условий работы озонатора, требует уточнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашин М.М., Лысов Н.Ю., Кокуркин М.П., Данилин В.В. К вопросу об энергозатратах в озонаторах с объемным барьерным разрядом. — Сб. материалов 31-го Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии». — М.: Химфак МГУ, 2 июня 2010 г.
2. Соколова М.В., Сафронова И.М. Коэффициент ионизации и начальные напряжения в кислороде и его смесях с постоянными газами. — Электричество, 1973, № 12.
3. Разевиг Д.В., Соколова М.В. Расчет начальных и разрядных напряжений газовых промежутков. — М.: Энергия, 1977.
4. Соколова М.В. Характеристики разряда в воздушном промежутке с электродом, покрытым твердым диэлектриком. — Электричество, 1983, № 12.
5. Соколова М.В., Кривов С.А., Скуратов М.В. Поверхностный разряд при повышенных температурах воздуха. — Письма в ЖТФ, 2010, т. 36, № 11.
6. Flissan B., Kogelschatz U. Non-equilibrium volume plasma chemical processing. — IEEE Trans. Plasma Sci., 1991, vol. 19, № 6.
7. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. — М.: Изд-во МГУ, 1989.
8. Маслова Л.А., Соколова М.В., Филиков В.А., Кривов С.А. Влияние свойств диэлектрического покрытия на характеристики поверхностного разряда в атмосферном воздухе. — Вестник МЭИ, 2010, № 6.

[03.02.11]

Автор: Соколова Марина Владимировна окончила электроэнергетический факультет Московского энергетического института (МЭИ) в 1960 г. В 1970 г. защитила кандидатскую диссертацию «Коэффициенты ионизации и начальные напряжения в смесях простейших газов» в МЭИ. Ведущий научный сотрудник кафедры ТЭВН МЭИ.

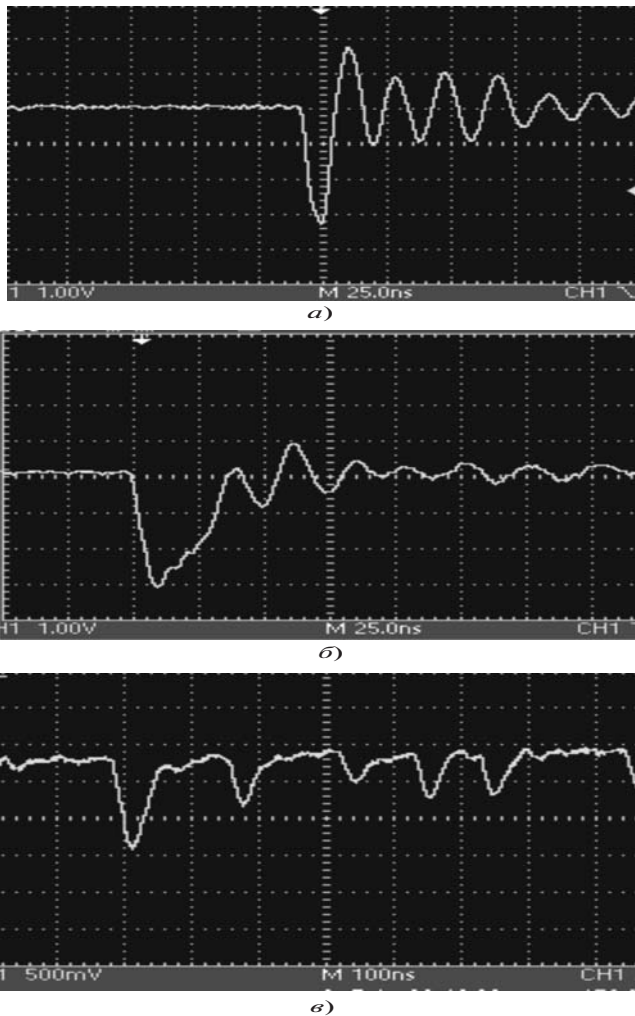


Рис. 3. Осциллограммы импульсов тока поверхностных микроударов в сухом воздухе (барьер — керамика Al_2O_3): а — $f = 14 \text{ кГц}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; б — 50 кГц , $25 \text{ }^\circ\text{C}$; в — 14 кГц , $500 \text{ }^\circ\text{C}$