

## СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИНЧАТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ КИСЛОРОДНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ОЗОНА

Сморозин А.И.<sup>1</sup>, Данилин В.В.<sup>2</sup>, Кокуркин М.П.<sup>2</sup>, Пашин М.М.<sup>2</sup>, Фомченков А.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *ОАО Криогенного машиностроения, г. Балашиха*

<sup>2</sup> *ГУП Всероссийский электротехнический институт, г. Москва*

При самостоятельном разряде в газе вследствие ударной ионизации происходит разделение зарядов, носителями которых являются электроны и положительные и отрицательные ионы. Под действием электрического поля заряды движутся в противоположных направлениях и оседают на поверхности диэлектрика. Электрическое поле осевшего заряда противоположно по направлению внешнему полю, и суммарная напряженность становится недостаточной для развития по этому же пути следующих лавин электронов. Длительность этого процесса (одного микроразряда), вызванного единичным начальным электроном, лежит в пределах наносекундного диапазона.

Для компенсации снижения напряженности поля осевшим на поверхность твердого диэлектрика зарядом напряжение на электродах должно быть увеличено. Если после микроразряда изменения напряжения нет, то промежуток оказывается запертым до того момента, пока осевший заряд не снизит своей величины за счет проводимости диэлектрика. При переменном напряжении из-за смены полярности внешнего поля суммарное поле будет усиливаться полем осевшего заряда и следующий разряд возникнет при меньшем значении приложенного напряжения. На рисунке 1 проиллюстрирован процесс развития разряда при переменном напряжении.

Переменное напряжение  $U$  приложено к электродам. На газовую часть промежутка приходится часть этого напряжения  $U_c$ , которое при отсутствии разряда также имело бы вид синусоиды, изображенной штриховой линией. Но при достижении начального напряжения происходит разряд, и напряжение на газовой части снижается на некоторую величину. Это снижение компенсируется дальнейшим ростом приложенного напряжения. Процесс повторяется до тех пор, пока напряжение  $U$  не перейдет через максимум.

В следующие полупериоды разряд начнется при более низких значениях напряжения, и характер изменения напряжения на газовой части промежутка иллюстрируется кривой  $U_r$ .

После того как на поверхности диэлектрика появился осевший заряд, нельзя считать, что развитие следующих разрядов происходит в однородном поле. Как показали исследования с помощью электрофотографии, заряд осаждается на поверхности компактно, занимая области, размеры которых лежат в миллиметровом диапазоне. Напряженности поля в середине и на периферии такой области различны и по величине, и по направлению, а плотность заряда в ней при условиях, близких к нормальным, составляет величину порядка  $10^{-9}$  Кл/см<sup>2</sup>.

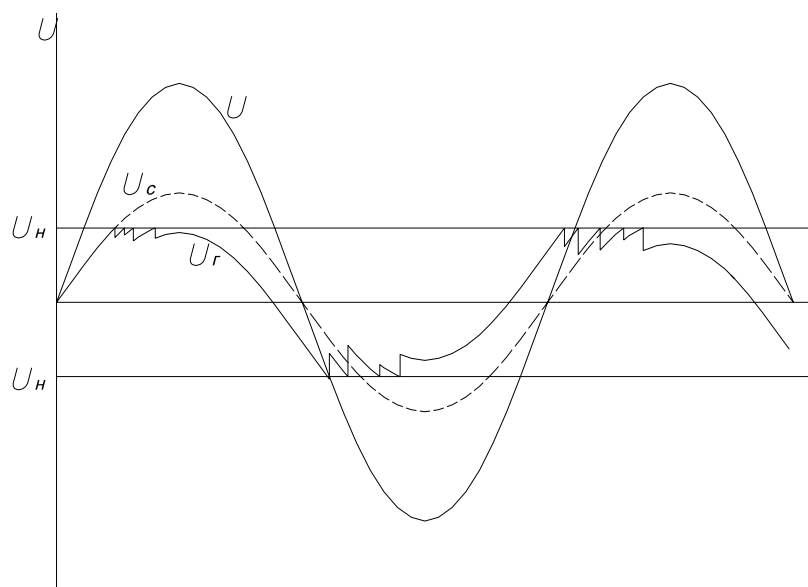


Рис.1. Развитие разряда при переменном напряжении

Можно показать, что развитие разряда будет происходить вдоль поверхности твердого диэлектрика. При этом твердый диэлектрик в течение некоторой части периода будет играть роль своеобразного электростатического генератора, а характеристики разряда будут зависеть в основном от таких параметров диэлектрика, как удельные продольная и поперечная емкости, проводимость, теплопроводность. Эта стадия разряда занимает (по суммарному времени) порядка 10% от общей длительности периода приложенного напряжения, но процесс идет в наилучшей по условиям охлаждения области разрядного промежутка. Если ограничивающий разрядный ток твердый диэлектрик покрывает только один электрод, а второй электрод твердым диэлектриком не покрыт, то на втором электроде не оседает заряд и не образуется такая область.

В промышленных озонаторах большой производительности площадь электродов измеряется десятками и сотнями квадратных метров, а расстояние между поверхностями

твердого диэлектрика должно быть сравнимо с длиной пути развития разряда, на которой лавины электронов достигают требуемой мощности. Для чистого кислорода эта длина несколько меньше, чем для сложного кислородсодержащего газа, например, для воздуха, но во всяком случае, при давлениях газа, близких к атмосферному, она будет находиться в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров.

Одновременно в разрядном промежутке развивается большое количество разрядов [1]. По данным разных авторов – до десяти микроударов на одном квадратном сантиметре поверхности. Это усложняет общую картину, но не изменяет ее в принципе. Например, наличие соседних с зоной осевшего заряда других таких же зон несколько видоизменяет характер вторичных разрядов, ультрафиолетовое излучение канала одного разряда стимулирует возникновение новых разрядов и т.д. Тем не менее, приведенные представления о развитии разряда позволили сформулировать основные требования к электродной системе генератора озона, представить в основном ее конструкцию и наметить пути ее оптимизации. Для этого необходимо:

- обеспечить интенсивный отвод теплоты от разрядного промежутка, исключающий разложение озона из-за перегрева;
- разместить диэлектрический барьер, имеющий высокую электрическую прочность и теплопроводность, с обеих сторон разрядного промежутка;
- снизить длину разрядного расстояния во всей зоне разряда.

Несмотря на то, что работы в области производства генераторов озона ведутся многими крупными фирмами в течение почти 100 лет, создать генератор озона, в котором были бы выполнены все вышеперечисленные условия, не удалось. Одна из главных причин состоит в том, что доминирующей конструкцией промышленных генераторов озона является аппарат с трубчатыми высоковольтными электродами (стеклянными или металлическими), размещенными внутри металлических труб кожухотрубного теплообменника, находящимися под потенциалом земли [2], а такая конструкция не позволяет выполнить эти требования принципиально. Наибольшая величина удельного выхода озона с единицы площади поверхности электрода, полученная фирмой “Озония” с использованием самой современной технологии “АТ-95”, составила  $2,4 \text{ г}/(\text{ч}\cdot\text{дм}^2)$  при работе на кислороде.

Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, проведенные в ГУП ВЭИ и ОАО “Криогенмаш”, позволили разработать объемную тонкостенную конструкцию электрода сложной формы с использованием процессов высокоточной штамповки тонколистовых материалов и их сварки [3, 4]. При выполнении этой работы был решен ряд нетиповых конструктивно-технологических задач, обусловленных

определенными противоречиями между высокими требованиями к точности эквидистантно-сопряженных криволинейных поверхностей смежных электродов в генераторе озона и возможностями их выполнения для габаритной полый тонкостенной конструкции электродов. Всего было создано 5 типоразмеров электродов пластинчатого типа.

Конструкция пластинчатого электрода (рис.2) представляет собой полый диск, выполненный из гофрированных стальных круглых мембран с центральным отверстием, жестко соединенных между собой, образующих таким образом внутреннюю кольцевую полость, которая снабжена штуцерами для входа и выхода охлаждающей воды. При сборке генератора электроды устанавливаются таким образом, чтобы вершины и впадины смежных гофрированных рабочих поверхностей совмещались между собой с равномерным зазором, равным 0,5 мм. После высокотемпературного отжига и подготовки поверхности на нее наносится стеклоэмаль специального состава, а в электропечи осуществляется ее оплавление.

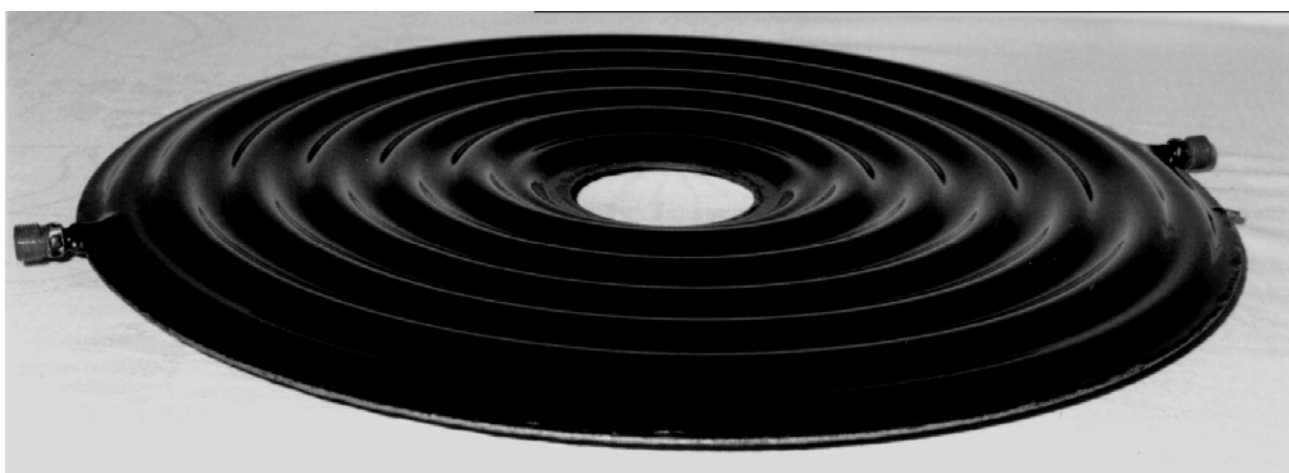


Рис.2. Пластинчатый электрод опытно-промышленного генератора озона ОВЭ-“%”  
производительностью 25 кг озона в час

Важнейшим условием нормального протекания процесса получения озона в разрядном промежутке при прохождении по нему рабочего газа и подведении напряжения питания является обеспечение равномерного зазора смежными электродами. Поэтому ограничение прогибов и предотвращение недопустимого сближения рабочих поверхностей обеспечивается проставками из фторопласта-4. Это единственный из известных электроизоляционных материалов стойкий в среде озона. Разрушающее напряжение при сжатии этого материала равно  $\sigma_{вр}^c = 11,8$  МПа, а модуль упругости при сжатии равен 686,5 МПа. Необходимое количество проставок определялось линейным

расчетом с использованием метода конечных элементов [5]. При расчете учитывалась симметрия и рассматривался только один сектор мембраны  $\varphi = \pi/2$ , который аппроксимировался 980 четырехугольными четырехузловыми конечными элементами тонкой оболочки. Условия опирания пластины на проставки моделировались заданием нулевых перемещений и нулевых углов поворота в соответствующих узлах конечноэлементной модели. По кольцевым кромкам пластины ставились условия заделки. В таблице 1 приведены расчетные значения максимальных прогибов в точках, расположенных на равных расстояниях от места установки проставок.

Таблица 1

Номер варианта	Количество проставок	Величина прогиба, мм
1	0	5,4
2	4	0,9
3	8	0,1
4	8 + 8п	0,023

В связи со сложным характером деформирования рабочей поверхности электрода при нагружении его внутренним давлением расчетные оценки проверялись экспериментально. Вначале были проведены эксперименты по исследованию деформации среднего зига электрода, находящегося в свободном состоянии.

Упругое деформирование зигованной поверхности происходило до давления 0,01 МПа. При дальнейшем повышении давления наблюдались необратимые изменения и появлялась остаточная деформация. Нарушения герметичности элементов не наблюдалось. Полученные данные хорошо согласуются с расчетными данными в области упругих деформаций при давлении до 0,01 МПа. При бóльших давлениях расхождение между ними быстро увеличивается в связи с существенно нелинейным характером деформирования верхней и нижней мембран электрода.

Затем были проведены экспериментальные исследования на электроде, который был помещен в условия, максимально приближенные к реальным. Для измерения напряженного состояния при нагружении электрода давлением в центре прижимной и опорной плит были установлены тензорезисторы марки КФ-5П1-200-А-12 с базой 1 мм. Регистрацию показаний проводили с помощью тензоизмерительной системы ЦТМ-5. Результаты экспериментального исследования подтвердили выводы расчетных исследований. Наиболее оправданным вариантом размещения проставок является вариант 4 (табл.1).

Оценка влияния толщины металла на величину прогиба гофрированной мембраны в одном из средних сечений выполнена на основании решения линейной задачи теории

оболочек. Расчетные значения величины максимального прогиба при давлении 0,1 МПа представлены в табл.2 для толщин 0,1; 0,3; 0,5; 0,8 мм.

Таблица 2

Толщина, мм	Прогиб, мм
0,1	0,24500
0,3	0,05240
0,5	0,02270
0,8	0,00956

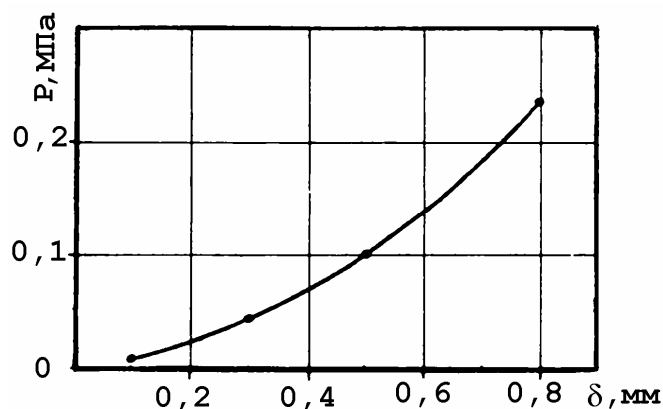


Рис.3. Зависимость давления от толщины мембраны при постоянной величине максимального прогиба

На рис.3 представлена зависимость толщины мембраны от давления охлаждающей жидкости во внутренней полости электрода при максимальном прогибе, равном максимальному прогибу ( $u_v = 0,0227$  мм) мембраны толщиной 0,5 мм при давлении 0,1 МПа. Из расчетных данных следует, что при уменьшении толщины мембраны с 0,5 до 0,3 мм (в 1,67 раза) ее прогиб увеличивается в 2,3 раза. Учитывая подтвержденный экспериментом нелинейный характер деформирования мембраны и то обстоятельство, что с уменьшением ее толщины вклад линейных членов в общую деформацию возрастает и нелинейность будет проявляться при меньшем давлении, следует ожидать увеличения действительного прогиба мембраны более, чем в 3 раза. Таким образом, проведенные исследования позволили выявить особенности поведения зигованных поверхностей электродов при нагружении внутренним давлением. В реальных конструкциях работоспособность электродов будет определяться физико-механическими свойствами металла, точностью сборки, перепадом давления рабочих сред между внутренней и наружной полостями.

Обобщение экспериментально-теоретических результатов исследований зигованных и покрытых стекломалью поверхностей электрода в условиях максимально приближенных к реальным позволили сделать заключение, что размещение проставок между сопряженными поверхностями соседних электродов в соответствии с вариантом 4

(табл.1) обеспечит стабильность зазоров при перепаде давления между охлаждающей жидкостью и рабочим газом в 0,04 МПа без нарушения покрытия из стеклоэмали.

Электроды разработанной конструкции имеют важное преимущество перед другими типами электродов – они “эластичны”, т.е. возможно некоторое изменение конфигурации поверхности электрода за счет создания избыточного давления в его внутренней полости по сравнению с давлением окружающей среды. Эксперименты по исследованию “эластичных” свойств электродов проведены в области такой величины избыточного давления, при которой существует область упругих деформаций. В качестве испытуемого был выбран электрод диаметром 360 мм, в котором верхняя и нижняя мембраны различаются конструктивно. Нижняя мембрана имеет отбортовку высотой 24,5 мм, а на верхней мембране ее нет. Поэтому можно было ожидать, что и их “эластичные” свойства будут неодинаковыми. Это предположение было проверено экспериментально. Измерялся прогиб верхней и нижней мембран в свободном состоянии по радиусу при различных величинах давления, создаваемого во внутренней полости электрода. Измерение величины деформации поверхностей электрода проводилось как вдоль, так и поперек направления прокатки листа из нержавеющей стали. На рис.4 показана зависимость величины деформации “низкой” мембраны при различных давлениях.

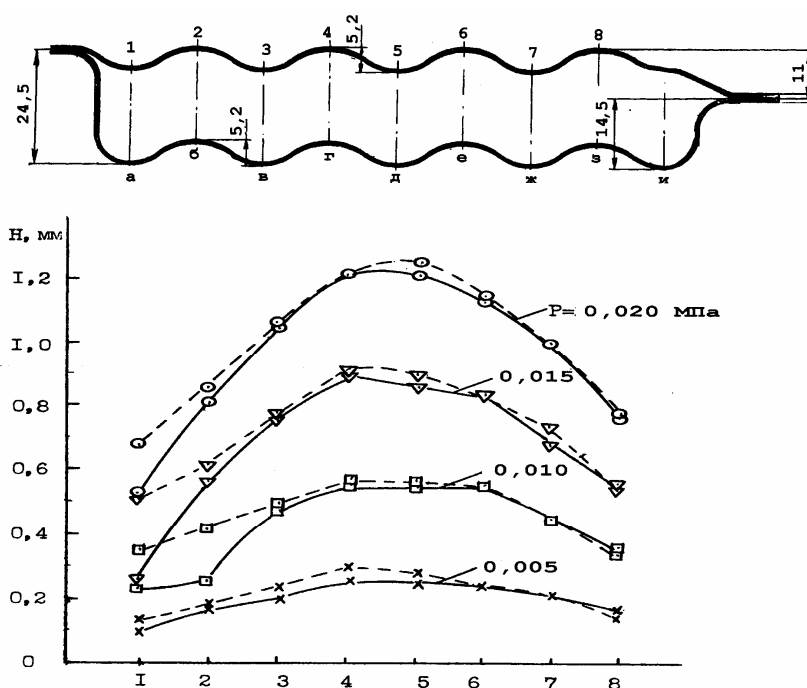


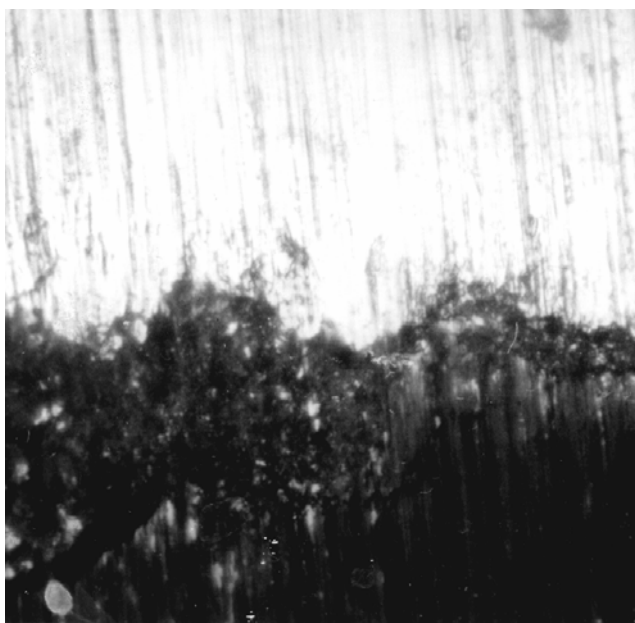
Рис. 4. Зависимость деформации электрода генератора озона (на стороне “низкой” мембраны) от давления жидкости внутри:

—— - вдоль линии проката; ---- - поперек линии проката

Экспериментальные данные показали, что “высокая” мембрана деформируется примерно в три раза меньше по сравнению с “низкой” мембраной, а различие в характере

деформаций поверхности электрода, измеренных вдоль и поперек направления прокатки листа толщиной 0,8 мм из стали 12Х18Н10Т, различаются на незначительную величину и находятся в пределах ошибки измерений.

Измерения деформаций мембран, приведенные на рис. 4, выполнены для электрода без диэлектрического покрытия. Такие же эксперименты проведены на электроде, имеющем диэлектрическое покрытие толщиной 0,5 мм. Для “высокой” мембраны получены те же самые результаты, а для “низкой” мембраны численные значения величин деформаций в 1,7 раза меньше. Следовательно, диэлектрическое покрытие упрочняет поверхность электрода, делая ее менее “эластичной”.



a)



б)

в)

Рис.5. Фотография переходной зоны металл – диэлектрическое покрытие (x200) - а,

участок диэлектрического покрытия в переходной зоне:

б – увеличение x250; в – увеличение x1000



Формирование двухстороннего диэлектрического барьера на электродах осуществлялось методом напыления щелочной стеклоэмали. Оплавление стеклоэмали производилось при температуре более 1000 К в специальной высокотемпературной печи.

Проверка качества нанесения диэлектрического покрытия с точки зрения одинаковости его толщины по всей поверхности электрода, сплошности, плотности, наличия включений, качества его сцепления с поверхностью (адгезии) проводилось на шлифах, изготовленных для поперечных сечений верхней и нижней мембран. Используя оптическое увеличение в 10 и более раз, измерялась толщина покрытия. В случае существенных отклонений толщины покрытия от расчетной величины, равной 0,5 мм, вносились изменения в технологию его получения.

На рис.5а приведены фотографии участков покрытия, непосредственно прилегающих к металлическому основанию (переходная зона), которые выполнены с помощью микроскопа отраженного света “Неофот-21”. Видно, что диэлектрическое покрытие плотно прилегает к шероховатой поверхности мембраны, сплошность и плотность соответствующим требованиям, а посторонние включения отсутствуют.

В процессе отработки технологии нанесения порошковой стеклоэмали на мембраны и последующего ее оплавления исследовались шлифы с диэлектрическим покрытием на растровом электронном микроскопе “Тесла БС-301” в режиме вторичных электронов. На рис. 5б,в показан участок покрытия, анализируя который определялось нарушение сплошности в виде внутренних пустот и надрывов, их глубина, участки хрупкого скола и оценивалось количество этих дефектов. В результате этих исследований корректировалась технология создания диэлектрического барьера, что позволило получить покрытие с равномерной по объему пористостью, составляющей 3,7...4,6% с преимущественным размером пор 10...20 мкм.

Таким образом, в процессе отработки технологии изготовления пластинчатых электродов и проведенных исследований решены следующие научно-технические задачи:

- создана объемная полая тонкостенная конструкция электродов пластинчатого типа методом высокоточной штамповки, обеспечивающая повторяемость геометрии рабочей поверхности при существенном снижении стоимости изготовления электродов;

- снижена длина разрядного промежутка между электродами до 0,5 мм при условии сохранения постоянства этого расстояния во всей зоне разряда, что позволило уменьшить энергозатраты и повысить надежность работы диэлектрического барьера;

- реализовано двухстороннее охлаждение электродов, обеспечивающее интенсивный отвод теплоты из зоны разряда, что исключило разложение озона из-за перегрева поверхности;

- получена низкая величина номинального рабочего напряжения, равная  $\sim 4,0$  кВ и повышена номинальная частота питающего напряжения до  $7 \dots 8$  кГц;

- найдена рецептура стеклоэмали, обеспечивающая высокие электрофизические характеристики разрядного промежутка и, следовательно, генератора озона в целом.

Реализация вышеуказанных технологических решений позволила получить высокую величину выхода озона с единицы площади поверхности электрода – до  $16 \text{ г}/(\text{ч} \cdot \text{дм}^2)$  при работе на кислороде и до  $8 \text{ г}/(\text{ч} \cdot \text{дм}^2)$  при работе на воздухе.

#### Литература

1. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда.-М.:МГУ, 1989.-175с.
2. Кульский А.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды.- Киев.: Наукова думка, 1983.-528с.
3. Патент №2046753 (РФ) Генератор озона/В.В.Данилин, М.П.Кокуркин, М.М.Пашин и др./
4. Смородин А.И. Химическое и нефтегазовое машиностроение.-2003. №7.-с.3-6.
5. Смородин А.И., Муратов В.М., Турбаивский А.Т. и др. Сб.научных трудов ОАО “Криогенмаш”.- Балашиха, 1997.-с.74-83.