

УДК 533.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИНТЕЗА ОЗОНА В СТРИМЕРНОМ РАЗРЯДЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В N₂-O₂ СМЕСЯХ

Пугач С.Г., Голота В.И., Завада Л.М., Кадолин Б.Б., Пащенко И.А., Поляков А.В.,
Минаева Е.М.

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г.Харьков.

Представлены результаты экспериментальных исследований электродинамических характеристик безбарьерного разряда и синтеза озона в системе электродов игла-плоскость при положительной полярности на острейшем электроде. Разряд осуществлялся в азотно-кислородных смесях с различным содержанием кислорода. Показано, что эффективность синтеза озона сильно зависит от режима горения разряда и является наибольшей в режиме распространения вторичных стримеров через разрядный промежуток.

Введение.

Интенсивное развитие озоновых технологий обуславливает интерес к исследованию механизмов электросинтеза озона. Как правило, основная цель таких исследований заключается в усовершенствовании плазмохимических реакторов синтеза озона и в улучшении энергетических характеристик синтеза озона. При этом наряду с исследованием традиционного для озонаторов барьерного разряда, большое внимание уделяется изучению альтернативных типов разряда. Среди перспективных типов разряда, в которых осуществляется электросинтез озона, особое место занимает безбарьерный разряд. Высокая надежность безбарьерных озонаторов обусловлена отсутствием диэлектрического барьера в разрядном промежутке, что исключает возможность повреждения электродной системы и выхода озонатора из строя из-за случайного пробоя. Однако в настоящее время, характеристики безбарьерного разряда изучены не достаточно полно и, прежде всего это относится к влиянию состава газа на режимы горения разряда и синтез озона.

В настоящей работе представлены результаты исследований безбарьерного разряда в системе электродов игла-плоскость. Известно, что разрядные процессы в неоднородном электрическом поле имеют разнообразные формы в зависимости от геометрии электродной системы, сорта газа, полярности и величины приложенного высоковольтного напряжения. Это может быть стационарный режим для коронного разряда и нестационарные режимы для стримерного разряда или искрового пробоя промежутка, а

при большой плотности тока разряд может перейти в дуговой режим горения. В настоящей работе рассматривается только нестационарный стримерный режим горения разряда. Нестационарное протекание тока является следствием сложных процессов, обусловленных формированием и распространением через разрядный промежуток первичного и вторичного стримеров [1,2]. Развитие первичного стримера определяется ионизационными процессами в электрическом поле объемного заряда головки стримера. Развитие вторичного стримера определяется эмиссионными процессами на катоде, которые имеют место при замыкании разрядного промежутка первичным стримером и процессами прилипания электронов в токовом канале [3]. Оптические исследования излучения разряда показали, что спектры первичного и вторичного стримеров сильно отличаются [4,5]. Следовательно, можно предположить, что отличия в формировании первичного и вторичного стримеров могут проявиться и в эффективности образования озона в этих режимах разряда.

Целью данной работы является изучение электродинамических характеристик различных режимов нестационарного горения разряда, а так же эффективности синтеза озона в разряде атмосферного давления с резко неоднородным электрическим полем в газовых смесях с различным процентным содержанием кислорода и азота.

Описание эксперимента.

В разрядной камере (объем 0.4 дм^3) размещалась электродная система типа игла-плоскость, с межэлектродным расстоянием d равным 10 мм. Острийный электрод изготавливался в виде стержня из нерж. стали диаметром 2 мм, вершина которого имела форму конуса с радиусом кривизны $\sim 100 \text{ мкм}$. При изготовлении острейного электрода предпринималась специальная доводка электродов, которая обеспечивала горение разряда в одном канале. Через разрядную камеру была возможность прокачивать газовые смеси с различным содержанием азота и кислорода. Для получения газовых смесей использовалась дополнительная камера смешения объемом 2 дм^3 . Технический кислород ($95\% \text{ O}_2 + 5\% \text{ N}_2$) и азот ($5\% \text{ O}_2 + 95\% \text{ N}_2$) смешивались в различных пропорциях, и подавалась на вход разрядной камеры. Расход газа в системе поддерживался постоянным и составлял 0.6 л/мин . К острейному электроду прикладывалось постоянное высоковольтное напряжение положительной полярности в диапазоне от 0 до 30 кВ. Измерения концентрации озона проводилось оптическим методом, по поглощению излучения в ультрафиолетовой области (максимум сечения поглощения полосы Хартли – $\lambda = 253,7 \text{ нм}$). Токовые импульсы разряда и постоянная составляющая разрядного тока измерялись с помощью безиндуктивных шунтов 50 Ом и 10 кОм соответственно, и регистрировались осциллографом Tektronix TDS-210.

Результаты эксперимента.

Электрические характеристики нестационарного режима горения разряда.

В работе для каждого состава газа регистрировались вольтамперные характеристики (ВАХ) разряда, осциллограммы токового импульса разряда и измерялась постоянная составляющая тока между последовательными токовыми импульсами. Таким образом, каждому режиму горения разряда можно сопоставить как область на ВАХ, так и динамические характеристики разряда, а так же мощность и нарабатываемую в разряде концентрацию озона. На рис. 1 представлены ВАХ для различных составов азотно-кислородных газовых смесей.

Как видно из рис. 1 ход ВАХ разряда существенно зависит от состава газовой смеси.

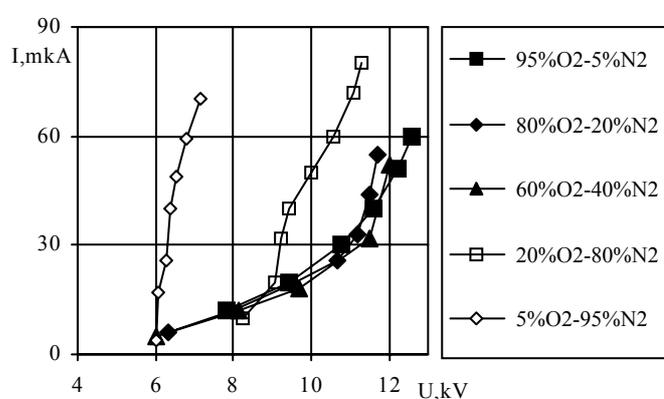


Рис. 1 ВАХ разряда при положительном потенциале на острие для различных газовых смесей.

Действительно, азотно-кислородная газовая смесь, представляет собой смесь электроположительного и электроотрицательного газа. Увеличение процентного содержания отрицательной компоненты (кислорода) приводит к появлению дополнительного канала гибели электронов в процессах прилипания, что в свою очередь приводит к снижению проводимости разрядного

канала и росту напряжения на разрядном промежутке. Это хорошо видно на кривых ВАХ разряда при 5% O₂ и 20% O₂ в газовой смеси. Однако, начиная с 60% содержания кислорода в газовой смеси ВАХ, лежат примерно в одной области значений разрядного тока и напряжения. Поэтому для понимания особенностей поведения ВАХ разряда, важно изучить динамические токовые характеристики нестационарного горения разряда.

Динамическими характеристиками нестационарных режимов горения разряда являются токовые импульсы, поэтому средний ток можно представить как сумму постоянной и импульсной составляющей тока.

$$\bar{I} = \overline{I_{имп}} + \overline{I_{пост}}, \quad (1)$$

где \bar{I} - средний ток разряда, $\overline{I_{пост}}$ - постоянная составляющая среднего тока, $\overline{I_{имп}}$ - импульсная составляющая среднего тока. Импульсный ток определяется зарядом $Q_{имп}$, протекающим за время распространения первичного и вторичного стримеров через разрядный промежуток в каждый период повторения токовых импульсов T . Заряд в

импульсе измерялся как площадь осциллограммы токового импульса, а период повторения токовых импульсов измерялся по осциллограммам с большой временной разверткой. Выражение для импульсного тока, протекающего за один период, можно представить в следующем виде:

$$i_{имп}(t) = \begin{cases} i_{имп}(t), 0 < t < \tau_{имп} \\ 0, \tau_{имп} < t < T \end{cases}, \quad (2)$$

где $\tau_{имп} \ll T$, $\tau_{имп}$ - длительность токового импульса (время формирования и распространения первичного и вторичного стримеров), $i_{имп}$ - импульсный ток, протекающий за период T . Тогда выражение для импульсной составляющей среднего тока можно представить в следующем виде:

$$\overline{I_{имп}} = \frac{1}{T} \int_{\tau_{имп}} i_{имп}(t) dt = \frac{\tau_{имп}}{T} \cdot \overline{i_{имп}} = \frac{Q_{имп}}{T}, \quad (3)$$

Под постоянной составляющей тока понимается ток, который протекает между двумя последовательными импульсами, а величина постоянного тока $i_{посм}(t)$ определяется ионным дрейфом при распаде объемного заряда стримерного канала.

Как известно [6,7], газовый разряд в системе электродов игла-плоскость имеет два режима горения с нестационарным протеканием тока. Первый нестационарный режим соответствует распространению первичного стримера, не достигающего катода (PS-primary streamer). Токовый импульс в этом режиме имеет один пик. Появление второго пика на токовом импульсе и значительный рост импульсной составляющей среднего тока является следствием замыкания стримером промежутка и распространением вторичного стримера через разрядный промежуток. Данный режим является вторым нестационарным режимом горения разряда (PS/SS-primary streamer/secondary streamer) [8]. Дальнейшее повышение напряжения на разрядном промежутке приводит к искровому пробую.

На рис. 2 представлена зависимость импульсной и постоянной составляющих среднего тока от напряжения, приложенного к промежутку для различных N_2-O_2 смесей. Из рис.2 видно, что в исследуемом диапазоне напряжений газовый разряд в газовой смеси с 5% и 20% содержания кислорода существует только в режиме PS/SS, с ростом содержания кислорода в газовой смеси - 60%, 80% начальному диапазону напряжения соответствует режим PS, а затем наблюдается режим PS/SS и для газовой смеси с 95% содержания кислорода в газовой смеси разряд горит только в режиме PS.

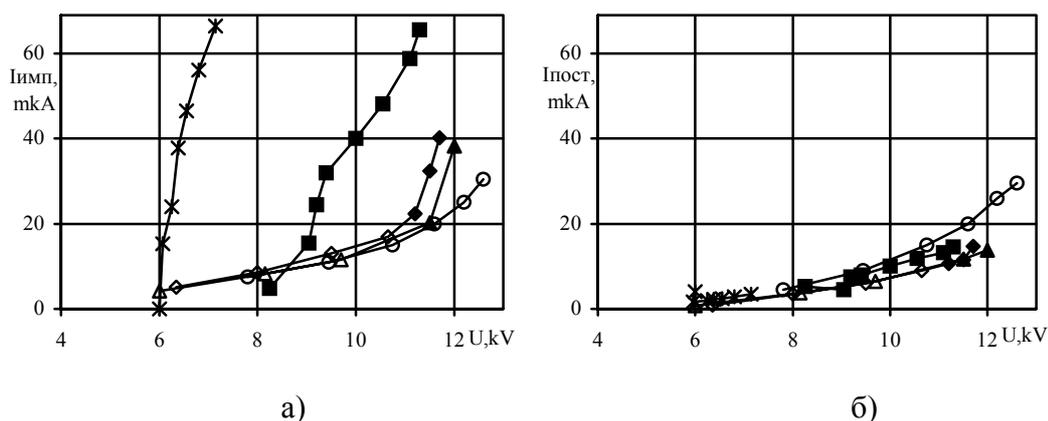


Рис. 2 Зависимость импульсной (а) и постоянной (б) составляющих среднего тока от напряжения, приложенного к промежутку для различных N_2-O_2 смесей. Условные обозначения: (×) - 5% $O_2+95\%N_2$, (□) - 20% $O_2+80\%N_2$, (Δ) - 60% $O_2+40\%N_2$, (◇) - 80% $O_2+20\%N_2$, (○) - 95% $O_2+5\%N_2$, (незаполненным маркером отмечены точки, которые соответствует первому нестационарному режиму - PS, заполненным маркером отмечены точки, соответствующие второму нестационарному режиму - PS/SS).

Таким образом, с увеличением содержания кислорода в газовой смеси: растет напряжение, при котором происходит замыкание первичным стримером разрядного промежутка; расширяется диапазон напряжений, соответствующих режиму, в которых наблюдается распространение первичного стримера, не достигающего катода; уменьшается диапазон напряжений, соответствующих режиму распространения вторичного стримера; увеличивается вклад постоянной составляющей среднего тока в разрядном токе.

Из анализа токовых характеристик можно сделать вывод о том, что изменение содержания кислорода в N_2-O_2 смеси приводит к значительному изменению импульсной составляющей разрядного тока $\overline{I_{имп}}$, тогда как величина постоянной составляющей среднего тока $\overline{I_{пост}}$ слабо меняется в зависимости от состава азотно-кислородной смеси. Таким образом, именно зависимость импульсной составляющей среднего от напряжения для различных N_2-O_2 смесей определяет ход ВАХ.

Синтез озона в нестационарном режиме горения разряда.

В работе [9] показано, что нестационарный режим горения разряда при положительной полярности является наиболее эффективным для синтеза озона. Однако, в данной работе, не была изучена связь стримерных режимов разряда с синтезом озона. Поэтому, рассмотрим зависимость концентрации озона, нарабатанной в разряде от мощности, вкладываемой в разряд в различных стримерных режимах (рис. 3). Из рис. 3 видно, что самые низкие концентрации озона, нарабатываемого в разряде, соответствуют

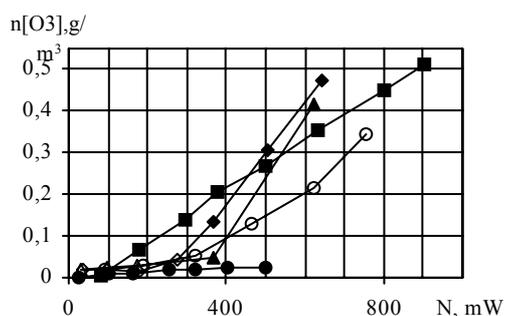


Рис. 3 Зависимость концентрации озона от мощности, вложенной в разряд для различных N_2 - O_2 смесей. Условные обозначения: (+) - $5\%O_2+95\%N_2$, (\square) - $20\%O_2+80\%N_2$, (Δ) - $60\%O_2+40\%N_2$, (\diamond) - $80\%O_2+20\%N_2$, (\circ) - $95\%O_2+5\%N_2$ (незаполненным маркером отмечены точки, которые соответствуют первому нестационарному режиму - PS, заполненным маркером отмечены точки, соответствующие второму нестационарному режиму - PS/SS).

смеси $5\% O_2+95\%N_2$. При увеличении содержания кислорода в газовой смеси возрастает вероятность процессов диссоциации кислорода, что должно приводить к увеличению концентрации озона, нарабатанного в разряде. Однако, на начальном участке графика (рис. 3) видно, что концентрации озона для смеси с 20% содержания кислорода лежат выше по сравнению с концентрациями озона для смесей с большим содержанием кислорода. Рассмотрим таблицу 1, где представлено отношение концентрации озона, нарабатанной в разряде в N_2 - O_2 газовых смесях к концентрации озона, нарабатанной в разряде с содержанием кислорода 20% , для

режимов распространения первичного и вторичного стримеров.

Таблица 1. Приведенная концентрация озона для различных N_2 - O_2 смесей.

Состав газовой смеси	Режимы разряда	Диапазон мощности горения разряда в N_2 - O_2 смеси, мW	Приведенная $N [O_3]$, $N_{(x\%O_2+y\%N_2)}/N_{(20\%O_2+80\%N_2)}$
$5\%O_2+95\%N_2$	PS	Не наблюдался	—
	PS/SS	[20...500]	<1
$20\%O_2+80\%N_2$	PS	Не наблюдался	—
	PS/SS	[80...910]	1
$60\%O_2+40\%N_2$	PS	[30...280]	<1
	PS/SS	[280...650]	<1...>1
$80\%O_2+20\%N_2$	PS	[35...280]	<1
	PS/SS	[280...650]	<1...>1
$95\%O_2+5\%N_2$	PS	[15...760]	<1
	PS/SS	Не наблюдался	—

Из таблицы 1 видно, что одному и тому же значению мощности, вложенной в разряд в различных азотно-кислородных газовых смесях соответствуют различные режимы нестационарного протекания тока. Кроме того, концентрации озона, нарабатанные при распространении первичного стримера, меньше по сравнению с концентрациями, нарабатанными при распространении вторичного стримера для всех газовых смесей (исключая смесь с 5% содержанием кислорода). Из зависимостей представленных на рис. 2а, 3 можно видеть, что наблюдается корреляция между наработкой озона в разряде и

поведением зависимости импульсной составляющей среднего тока от напряжения, приложенного к разряду. Т.е. увеличению импульсной составляющей разрядного тока соответствует рост концентрации озона, наработанной в разряде. Однако тот факт, что изменение концентрации озона (рис. 4), при переходе от первого ко второму нестационарному режиму горения разряда, больше по сравнению с соответствующим изменением импульсной составляющей среднего тока (рис. 2а), позволяет сделать вывод о том, что увеличение концентрации озона связано не только с ростом импульсной составляющей среднего тока, но и с ростом скорости диссоциации кислорода в разряде.

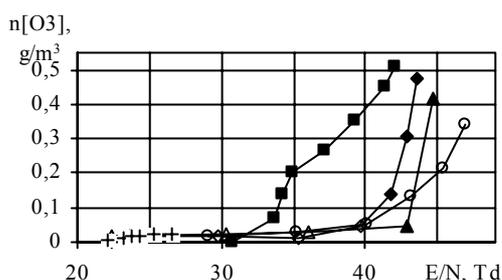


Рис. 4 Зависимость концентрации озона от приведенной средней напряженности поля ($E/N = U/dN$), для различных N_2 - O_2 смесей. Условные обозначения: (+) $5\%O_2+95\%N_2$, (□) $20\%O_2+80\%N_2$, (Δ) $60\%O_2+40\%N_2$, (◇) $80\%O_2+20\%N_2$, (○) $95\%O_2+5\%N_2$, (незаполненным маркером отмечены точки, которые соответствуют режиму -PS, заполненным маркером отмечены точки, соответствующие режиму PS/SS).

В работе [9] при исследовании спектрометрических характеристик разряда и исследований синтеза озона в разрядной системе игла-плоскость показано, что эффективный синтез озона имеет место только в тех случаях, когда электроны движутся из области сильного электрического поля (область ионизации) в сторону его уменьшения. Эта ситуация является характерной для стримерных режимов протекания тока при положительной полярности. Действительно, излучение разряда при распространении первичного стримера связано с ионизационной областью возле головки

стримера, тогда как в области перед и позади головки распространяющегося первичного стримера излучение не регистрируется.

При распространении вторичного стримера излучение регистрируется на всей длине вторичного стримера, что говорит об увеличении электрического поля в канале за его фронтом [3,10]. Т.е. электроны в канале первичного и вторичного стримеров двигаются в различных электрических полях, но как в первом, так и во втором случае электрическое поле в канале имеет значения характерные для процессов прилипания электронов к электроотрицательным компонентам газа. В области электрических полей (ниже порога ионизации) возможны следующие процессы прилипания электронов - образование отрицательного молекулярного иона и диссоциативное прилипание. В работе [3] показано, что распространение вторичного стримера в воздухе происходит в результате прилипательной неустойчивости, которая развивается в токовом канале первичного

стримера и связана с растущей зависимостью частоты диссоциативного прилипания электрона к молекуле кислорода от приведенной напряженности электрического поля. На основании выше сказанного можно предположить, что скорость диссоциативного прилипания электронов к молекуле кислорода растет при распространении вторичного стримера и это приводит к увеличению эффективности синтеза озона в разряде.

Выводы.

В работе проведены исследования электродинамических характеристик стримерного разряда и синтеза озона в различных азотно-кислородных смесях в системе электродов игла-плоскость. Показано, что ход ВАХ при различном содержании кислорода в газовой смеси определяется зависимостью импульсной составляющей разрядного тока от напряжения. Тогда как величина постоянной составляющей среднего тока слабо меняется в зависимости от состава азотно-кислородной смеси. Показано, что с увеличением содержания кислорода в газовой смеси увеличивается диапазон напряжения, соответствующий режиму не достигающих катода стримеров. Совершенно противоположное поведение разряда наблюдается при распространении вторичного стримера. А именно, увеличение содержания кислорода в газовой смеси уменьшает диапазон напряжения, соответствующий режиму распространения вторичного стримера. Показано, что сильное увеличение концентрации озона при распространении вторичного стримера через разрядный промежуток определяется ростом импульсной составляющей среднего тока и увеличением скорости диссоциативного прилипания электронов к молекулам кислорода. Показано, что режим распространения вторичного стримера является наиболее эффективным для синтеза озона в разряде атмосферного давления в системе электродов игла-плоскость.

Работа выполнена при поддержке УНТЦ (проекты №2144 и №Uzb55j).

Литература

1. Базелян Э.М., Райзер Ю.П. // Искровой разряд, изд.МФТИ 1997, стр.178
2. Dawson G.A. // J.Appl.Phys., 1965, 36(11), p.3391-3395
3. Sigmond R.S. // J.Ap.Phys.,1984,V.56(5), p.1135-1369.
4. Marode E // J.Appl.Phys., 1975, 46, 2005
5. Ryo Ono, Tetsuji Oda // J.Phys.D:Appl.Phys., 2003, 36, p.1952-1958
6. Райзер Ю.П. //Физика газового разряда, "Наука", 1987.
7. Achat S., Telsseyre Y., Marode E. // J. Phys. D: Appl.Phys., 1992, 25, p.661-668.
8. Бруев А.А., Голота В.И. и др.// ВАНТ (серия: ПЭиНМУ(2)), 2000, №1, с. 50-53.
9. Golota V. and oth.// PAST (series: PE and NAM 4(3)), 2003, p.254-257.
10. Golota V. and oth.// PAST (series: PE&NAM 4(3)), 2003, p.258-262.