

02;07;12

Исследование процессов образования и гибели озона при фотолизе кислорода в камере ВУФ-озонатора

© В.В. Иванов, Н.А. Попов, О.В. Прошина,
Т.В. Рахимова, Г.Б. Рулёв, В.Б. Саенко

НИИ ядерной физики Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию 2 февраля 2000 г.

Проведено экспериментально-теоретическое исследование процессов образования и гибели озона при фотодиссоциации кислорода за счет поглощения излучения эксимерной лампы на длине волны 172 nm. Анализ экспериментальных результатов на основе одномерной численной модели показал существование неизвестного механизма гетерогенной гибели озона при наличии потока атомарного кислорода.

В настоящее время промышленное производство озона основано на использовании неравновесных процессов в плазме барьерных разрядов. Однако неоднородная структура этих разрядов, а также обнаруженный в последних работах [1,2] низкоэнергетичный резонанс в сечении диссоциативного прилипания для молекулы озона могут значительно понижать эффективность наработки озона в данных устройствах. Один из альтернативных путей производства озона связан с разработкой новых типов источников вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) излучения [3,4] и основан на процессе фотодиссоциации кислорода.

В работе [4] было выявлено существенное расхождение экспериментальных и теоретических результатов по временной динамике концентрации озона. Так как используемые в [4] константы скоростей образования и разрушения озона в объемных процессах хорошо известны, авторы [4] сделали предположение, что данное расхождение может быть связано с использованием в расчетах нуль-мерной численной модели. Следует отметить, что несоответствие результатов вычислений экспериментальным измерениям концентрации озона наблюдалось также и в других работах, исследующих генерацию озона в разрядных системах.

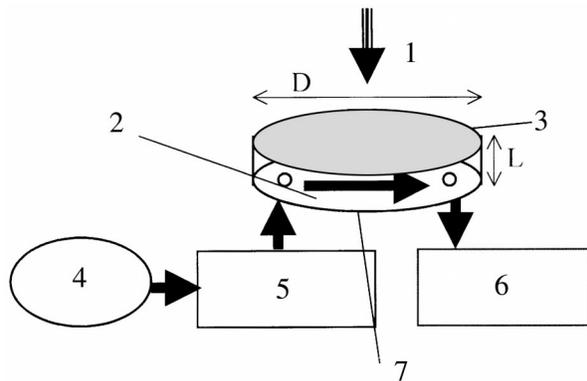


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — поток ВУФ-излучения, 2 — стальная стенка, 3 — окно из MgF_2 , 4 — кислород, 5 — расходомер, 6 — озонметр, 7 — поток O_2 .

Другая возможная причина упомянутого выше расхождения результатов — гетерогенная гибель молекул озона на стенках реактора. Представленный в этой работе эксперимент с ВУФ-озонатором был поставлен специально для изучения влияния поверхностных процессов на генерацию озона. Для этой цели была разработана также самосогласованная пространственно-одномерная численная модель реактора. Она детально описывает пространственно-временные распределения всех компонент, а также процесс поглощения ВУФ-излучения.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Поток ВУФ-излучения интенсивности F_0 поглощается в кислороде, который непрерывно прокачивается со скоростью V_0 между окном из MgF_2 (1) и металлической стенкой (2). Расстояние между окном и стенкой $L = 0.2 \text{ mm}$. Диаметр камеры озонатора $D = 28 \text{ mm}$. Величина потока кислорода, проходящего через озонатор, измерялась с помощью цифрового расходомера ESS-60.

Атомарный кислород, образующийся в результате фотодиссоциации, затем конвертируется в озон, который отводится из реактора вместе с потоком кислорода. Концентрация озона в выходящем из реактора потоке газа измерялась с помощью цифрового озонметра "Озон-МЗ" непосредственно около выходного отверстия озонатора. В

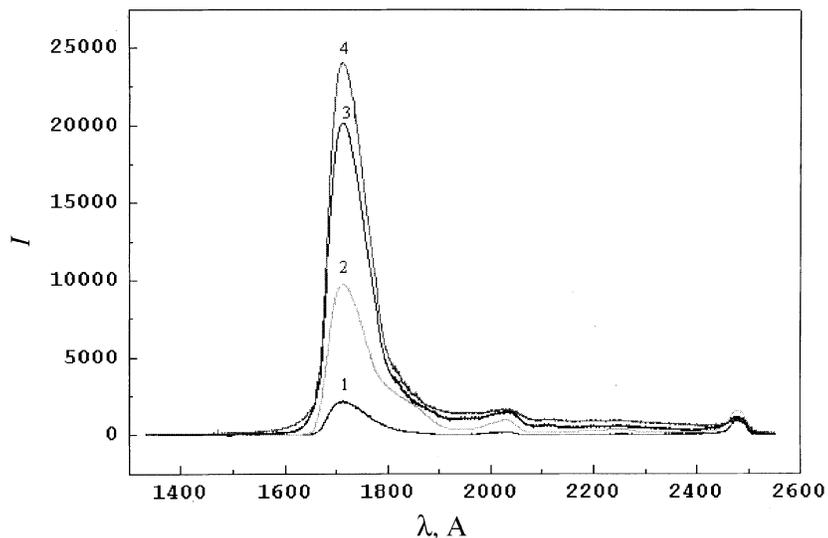


Рис. 2. Спектр источника ВУФ-излучения, используемого в эксперименте (интенсивность приведена в отн. ед.): 1 — Хе 0.25 bar, 2 — Хе 0.5 bar, 3 — Хе 1.0 bar, 4 — Хе 1.5 bar.

качестве источника ВУФ-излучения использовалась эксимерная лампа на барьерном разряде в чистом Хе. Наблюдаемый спектр источника (рис. 2) представляет собой полосу с центром на длине волны 1712 \AA и полушириной порядка 120 \AA . Выходное MgF_2 -окно источника излучения является одновременно входным окном озонатора. Абсолютная интенсивность ВУФ-излучения измерялась фотометром EG&G Model 550 путем преобразования ВУФ-излучения в излучение видимого диапазона с помощью салицилат-натриевого люминофора. Известно, что салицилат натрия имеет постоянный квантовый выход в широком диапазоне ВУФ-частот. Мы калибровали ВУФ-фотометр, используя излучение ArF лазера и измеритель интенсивности лазерного излучения "Labmaster". Измеренная абсолютная интенсивность источника ВУФ-излучения составила 3.6 mW/cm^2 . Рабочая частота источника — 20 kHz. Экспериментальная зависимость относительной концентрации озона от величины потока кислорода через реактор представлена на рис. 3.

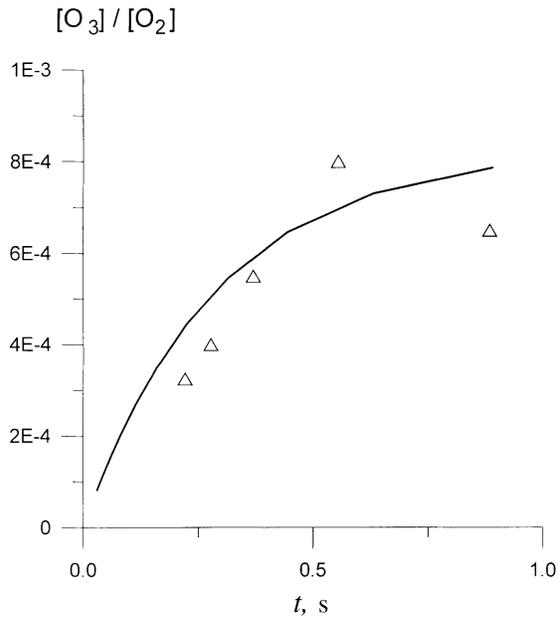


Рис. 3. Относительная концентрация озона в зависимости от эффективного времени облучения. Треугольники — экспериментальные данные; сплошная линия — результат расчетов по модели.

Для исследования пространственного распределения различных газовых компонент в реакторе была разработана пространственно-одномерная модель. Система уравнений химической кинетики, используемая в нашей модели, аналогична кинетической схеме из работы [4]. Для каждой из пяти газовых компонент — O_2 , $O_2(a^1\Delta)$, $O_2(b^1\Sigma)$, $O(^3P)$, $O(^1D)$, O_3 — решались уравнения непрерывности:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial N_i}{\partial x} \right) + R_i, \quad (1)$$

где N_i — концентрация частиц сорта i , D_i — коэффициент диффузии, R_i — суммарная скорость образования и разрушения частиц сорта i ,

совместно с уравнением для температуры газа T :

$$\frac{\partial \sum C_{p,i} N_i T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\chi \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \sum Q_k, \quad (2)$$

где $C_{p,i}$ — теплоемкость i -й газовой компоненты, χ — коэффициент теплопроводности, $\sum Q_k = \sum R_k \delta_k$ — полное изменение энергии во всех химических реакциях (сумма по k соответствует сумме по всем реакциям), R_k , δ_k — соответственно скорость и дефект энергии k -й реакции.

Начальные условия для уравнений (1), (2):

$$N_{O_2}(x)|_{t=0} = N_0 \text{ для молекул кислорода в основном состоянии,}$$

$$N_i(x)|_{t=0} = 0 \text{ для всех остальных газовых компонент,}$$

$$T(x)|_{t=0} = T_0.$$

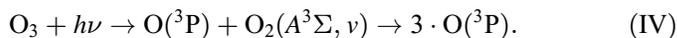
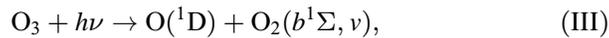
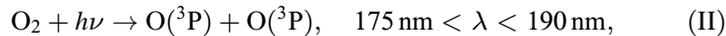
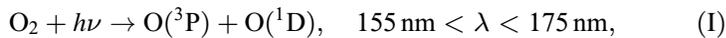
Граничные условия:

$$J_i(t)_{x=0;L} = \gamma_i \frac{N_i \cdot V_i}{4} \Big|_{x=0;L},$$

где J_i — поток частиц сорта i на стенки реактора; V_i — тепловая скорость частиц сорта i ; γ_i — вероятность гибели на стенке частиц сорта i ,

$$T(t)|_{x=0;L} = T_{wall}.$$

Процессы фотодиссоциации осуществляются при поглощении ВУФ-излучения молекулами кислорода и озона:



Предполагалось, что поглощение фотонов молекулами озона происходит равновероятно по каналам (3) и (4), таким образом, квантовые выходы

$\eta(O^1D) = \eta(O_2b^1\Sigma) \cong 0.5$, $\eta(O^3P) \cong 1.5$. Скорости фотодиссоциации по каждому каналу определялись по формуле:

$$D_k(x) = \int_0^{\infty} J(\lambda)\sigma_k(\lambda) \exp(-\tau(\lambda, x))d\lambda, \quad (3)$$

где $J(\lambda)$ — спектральная плотность потока излучения в плоскости $x = 0$ с нормировкой $\int_0^{\infty} J(\lambda)d\lambda = F_0$, где F_0 — полный поток излучения на окно реактора; $\tau(\lambda, x)$ — эффективная ”оптическая толщина” слоя газа толщины x для поглощения излучения с длиной волны λ :

$$\tau(\lambda, x) = \sum \sigma_k(\lambda) \int_0^x N_k(l)dl,$$

где $\sigma_k(\lambda)$ — сечение поглощения для соответствующего канала; N_k — концентрация поглотителей. В формуле (3) было учтено, что из-за процессов поглощения и внутреннего отражения в MgF_2 окне основная часть излучения, попадающего в озонатор, сосредоточена в узком конусе вблизи нормали к плоскости окна.

В наших расчетах поток излучения соответствовал экспериментально измеренной интенсивности ВУФ-источника, $F_0 = 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, толщина слоя газа $L = 0.2 \text{ mm}$. Расчеты показали, что газовая температура постоянна по объему и равна T_{wall} . Это связано с относительно невысоким значением E_0 , а следовательно, и нагрева газа в процессе фотодиссоциации, а также малым значением толщины слоя L , а следовательно быстрым охлаждением газа в объеме за счет теплопроводности.

Пространственное распределение атомов $O(^3P)$ определяется пространственным распределением фотодиссоциации O_2 и O_3 . Вследствие быстрой конверсии $O(^3P)$ в озон в трехтельной объемной реакции пространственная диффузия атомарного кислорода оказалась несущественной всюду, исключая пристеночные области. Распределения O_3 и $O_2(a^1\Delta)$ пространственно-однородны, поскольку нет достаточно быстрых объемных процессов образования и гибели при комнатной температуре. Таким образом, стационарные значения концентрации данных компонент определяются диффузией и гибелью на стенках реактора.

Хорошо известно, что вероятность гибели молекул озона на металлических и стеклянных поверхностях в чистом озоне достаточно низкая ($\gamma_{O_3} \sim 2 \cdot 10^{-11} \div 10^{-9}$). Столь низкие значения γ_{O_3} были получены в условиях взаимодействия с поверхностью кислород-озонового или чисто озонowego потока в отсутствии постоянного источника атомарного кислорода. Однако такие условия не выполняются ни в фотодиссоциационных, ни в электроразрядных озонаторах. Результаты расчетов с этим значением γ_{O_3} значительно отличаются от экспериментальных данных. Удовлетворительное согласие с результатами измерений (рис. 3) можно достичь, если предположить существенно большую вероятность поверхностной гибели молекул озона ($\gamma_{O_3} \sim 7 \cdot 10^{-6}$ на поверхности стекла).

Для того чтобы убедиться в справедливости полученного значения γ_{O_3} , мы промоделировали эксперимент [4], используя описанную выше одномерную численную модель. Значение потока фотонов $F_0 (3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ было оценено из начального наклона кривой $\frac{dO_3}{dt}$, следуя методике, описанной в [4]. Результаты расчетов с коэффициентом поверхностной гибели $\gamma_{O_3} \sim 7 \cdot 10^{-6}$ полностью согласуются с экспериментальными данными работы [4]. Полученное значение γ_{O_3} на поверхности стекла предполагает существование процесса поверхностной гибели озона в присутствии атомарного кислорода, который отличается от гибели на поверхности в чистом озоне. В дальнейшем мы планируем детальные экспериментальные и теоретические исследования гетерогенной гибели озона, чтобы выяснить механизм этого процесса.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 98-02-16381.

Список литературы

- [1] Shenn G., Skalny J.D. et al. // Proc. of 12th Symp. on Application of Plasma Processes. Liptovsky Jan, Slovakia, 1999. P. 103.
- [2] Клоповский К.С., Попов Н.А., Прошина О.В., Рахимов А.Т., Рахимова Т.В. // Физика плазмы. 1997. Т. 23. С. 183.
- [3] Ivanov V.V., Klopovskii K.S., Mankelevich Yu.A. et al. // Laser Physics. 1996. V. 6. P. 654.
- [4] Eliasson B. and Kogelshatz U. // Ozone Science & Eng. 1991. V. 13. P. 365.