

02;03;12

Влияние электроотрицательных примесей на генерацию озона в воздухе

© Ю.Н. Новоселов¹, В.В. Рыжов², А.И. Суслов²¹ Институт электрофизики УРО РАН
620219 Екатеринбург, Россия² Институт сильноточной электроники СО РАН
634055 Томск, Россия

(Поступило в Редакцию 23 октября 1997 г.)

На основе численной самосогласованной модели исследовано влияние электроотрицательных примесей на выход озона в барьерном разряде с импульсным питанием и установлен диапазон концентраций примеси, в котором происходит существенное (в два–три раза) увеличение выхода озона. В качестве модельной компоненты, обладающей сильными электроотрицательными свойствами, использовался элегаз. Показано, что незначительные добавки $[\text{SF}_6] < 0.1\%$ могут заметно влиять на характеристики озонатора. Приводится сравнение расчетов с данными экспериментальных работ и дается их интерпретация.

Введение

Широкое практическое применение озонаторов является причиной того, что физико-химические основы процесса синтеза озона в настоящее время хорошо исследованы как экспериментально, так и теоретически [1]. Однако роль газообразных примесей, способных существенно влиять на характеристики озонатора, исследована недостаточно. К таким примесям относятся экологически вредные газы, многие из которых обладают сильными электроотрицательными свойствами. В последнее время много внимания уделяется созданию устройств, где процесс синтеза озона совмещается с процессами очистки воздуха от различных токсичных компонент. В то же время, например, генератор озона на основе барьерного разряда очень чувствителен к составу смеси газов в разрядном промежутке. В частности, это отмечалось в работе [2], где обнаружено, что добавка $\text{SF}_6 < 0.1\%$ способна резко (в 2–3 раза) увеличивать выход озона на единицу заряда, прошедшего через промежуток. Между тем случай, рассмотренный в [2], может часто возникать на практике при очистке воздуха от галогеносодержащих примесей, являющихся вредными компонентами выбросов различных промышленных производств, поэтому задача исследования процессов синтеза озона является, по-прежнему, актуальной.

Модель

Исследование эффективности образования озона в воздухе в присутствии электроотрицательной примеси выполнено с помощью численной самосогласованной модели для озонатора, работающего в одноимпульсном режиме в сухом воздухе. Для моделирования выбран промежуток с одним диэлектрическим электродом. Параметры промежутка: толщина диэлектрика 1 мм ($\varepsilon = 4$), длина воздушного зазора 2 мм, температура воздуха 293 К. В качестве модельной компоненты, обладающей ярко

выраженными электроотрицательными свойствами, был выбран элегаз SF_6 . В модели предполагалось, что канал разряда имеет цилиндрическую форму с однородным распределением частиц по объему. Подобный подход нередко встречается при анализе плазмохимических процессов в реакторах на основе барьерного разряда [1]. В расчете был использован набор из 200 различных реакций, протекающих в плазме на стадии горения разряда и после его окончания с участием в заряженных частиц, возбужденных молекул, атомов и радикалов. Расчет констант элементарных процессов с участием электронов проводился на основе численного решения уравнения Больцмана. Рассматривался одноимпульсный режим, когда концентрация озона достаточно мала и на его синтез не влияют процессы, связанные с наработкой других компонент. В расчетах были использованы константы скоростей газофазных реакций, взятые из работ [3,4], а также данные по сечениям взаимодействия электронов с молекулярным азотом и ксилородом, приведенные в [5,6]. Результаты моделирования сравнивались с экспериментальными данными [1–3].

На первом этапе моделирования проводилось сравнение результатов расчетов с результатами известных экспериментальных работ по синтезу озона в кислороде и в воздухе. Сравнивались такие параметры, как амплитуда импульса тока, энергетические характеристики, выход озона. Наилучшее совпадение ($\pm 30\%$) получено для озонаторов на основе барьерного разряда с импульсным питанием [1]. Расхождение, по-видимому, связано с тем, что во всех расчетах форма импульса питающего напряжения задавалась прямоугольной. Согласие расчета с результатами эксперимента [2], в котором также исследовался генератор озона с импульсным питанием, оказалось хуже.

На рис. 1 показан пример расчета выхода озона в самостоятельном разряде для чистого воздуха в зависимости от энерговклада в одноимпульсном режиме. При больших энерговкладах происходят одновременно

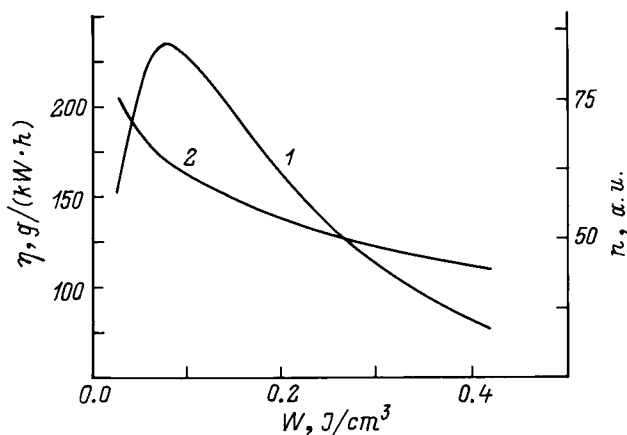


Рис. 1. Зависимость энергетического выхода озона η (1) и отношения $n = [\text{O}_3]/[\text{NO}_x]$ (2) от энерговклада W .

увеличение затрат на синтез молекулы O_3 и увеличение доли окислов азота. При малых энерговкладах и коротких длительностях импульса разряда эффективность реактора приближается к теоретическому пределу [7], но при этом заметно возрастает наработка NO_x .

В то же время для чистого кислорода поле в самостоятельном разряде оказывается близким к оптимальному по параметру E/N (E — напряженность электрического поля, N — плотность частиц), поэтому затраты на образование O_3 в меньшей степени зависят от режима работы установки.

Электроотрицательные примеси в воздухе

Влияние примеси SF_6 на работу озонатора было исследовано в эксперименте [2], где использовался одноимпульсный режим возбуждения ячейки барьерного разряда. Поскольку в эксперименте регистрировался только ток, определялся выход O_3 на единицу заряда, прошедшего через промежуток. Изменение концентрации озона во времена регистрировалось по поглощению ультрафиолетового излучения ртутной лампы с длиной волны $\lambda = 254 \text{ nm}$. При одноимпульсном режиме возбуждения в реакторе образуется в малых концентрациях атомарный кислород O , который затем практически полностью расходуется на образование O_3 . При этом другие компоненты, которые могут появляться после многократного воздействия импульсов напряжения на среду и способны влиять на процесс формирования озона в реакторе, практически отсутствуют. Это позволяет экспериментально исследовать влияние различных примесей на кинетику синтеза озона. Например, в данном эксперименте было установлено, что незначительные концентрации SF_6 (менее 0.5%) существенно повышают выход O_3 на единицу заряда, проходящего через ячейку барьерного разряда за один импульс.

На рис. 2 приведена в относительных единицах одна из зависимостей (η_q/η_{q0}), которая показывает влияние добавок SF_6 . Здесь η_q — выход озона на единицу заряда, η — энергетическая эффективность его образования, η/η_0 — энергетическая эффективность в относительных единицах (η_{q0} и η_0 — выход O_3 в чистом воздухе). Значки на рис. 2 соответствуют выбранным в эксперименте значениям концентраций SF_6 . В расчете взято еще одно дополнительное значение — для 2% SF_6 . Следует отметить, что в эксперименте происходит более резкое изменение отношения η_q/η_{q0} по сравнению с расчетом. Возможной причиной этого могут быть различия в форме импульса напряжения питания. Выход озона η_{q0} в эксперименте больше соответствует случаю синусоидального напряжения питания разрядной ячейки.

Кроме того, как видно из рис. 2, расчетная энергетическая эффективность меняется не так существенно, как экспериментальная. Эти две особенности поясняются

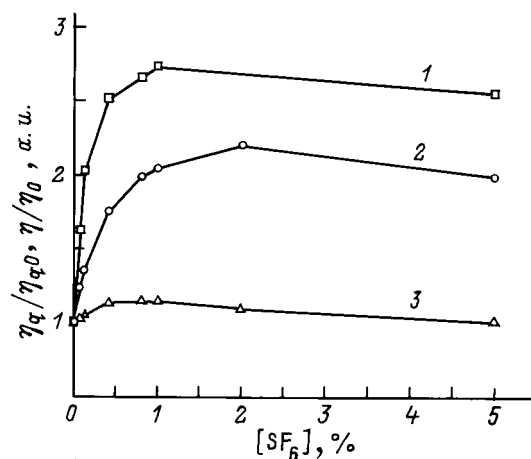


Рис. 2. Зависимость выхода озона от содержания SF_6 в воздухе: 1 — η_q/η_{q0} (экспериментальные данные работы [2]); 2 — η_q/η_{q0} , 3 — η/η_0 (расчет).

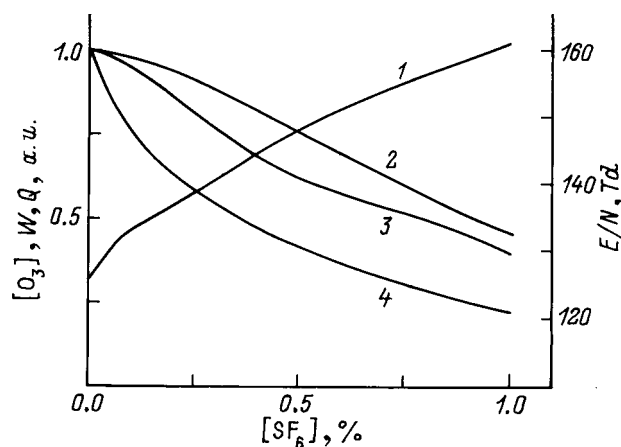


Рис. 3. Зависимость E/N (1), концентрации озона (2), энерговклада W (3) и заряда Q , прошедшего через разрядный промежуток (4), от содержания SF_6 в воздухе.

рис. 3, где приведены зависимости заряда Q , прошедшего через промежутки, энерговклада W , концентрация озона $[O_3]$ и параметра E/N от содержания SF_6 . Видно, что в начале происходит резкое уменьшение величины Q за счет уменьшения тока (рис. 4), причем скорость ее уменьшения в относительных единицах значительно больше скорости уменьшения энерговклада. Концентрация озона на выходе вначале меняется мало (это связано с увеличением поля в канале разряда и повышением эффективности генерации O_3). По мере того как E/N приближается к оптимальному значению для воздуха [8], дальнейший рост η_q — замедляется и начинается спад концентрации озона. При увеличении содержания SF_6 более 1% величина η_q даже несколько уменьшается. Авторы [2] связывают это с тушением молекулой SF_6 возбужденных уровней азота, которые активно участвуют в реакциях диссоциации кислорода. Расчет показывает (рис. 5), что SF_6 действительно в большой степени снижает эффективность генерации O_3 за счет тушения электронно-возбужденных состояний, но этот процесс начинает проявляться в кинетике гораздо раньше, когда SF_6 составляет всего лишь доли процента. Именно этим объясняется быстрое прекращение роста энергетического выхода озона с увеличением концентрации SF_6 (рис. 3), несмотря на то что в промежутке продолжает расти.

В расчете, так же как и в эксперименте, наблюдается спад величины η_q , но его основная причина связана не с кинетикой. При значительном увеличении содержания SF_6 пробивная напряженность поля для смеси газов начинает приближаться к существующей в промежутке. Характер протекания тока начинает качественно меняться, его спад начинается вскоре после формирования микроарзряда. В этом случае кислородные радикалы в основном образуются на фоне спада тока, который в данном случае определяется скоростью прилипания электронов к молекуле SF_6 . Иными словами, реактор в основном работает в условиях распадающейся плазмы.

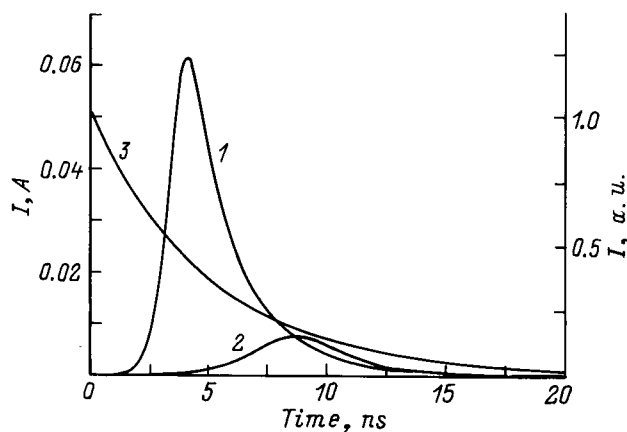


Рис. 4. Импульсы тока I микроарзряда в воздухе (1) и в смеси воздуха с 1% SF_6 (2), а также относительный спад тока при большом содержании SF_6 (3).

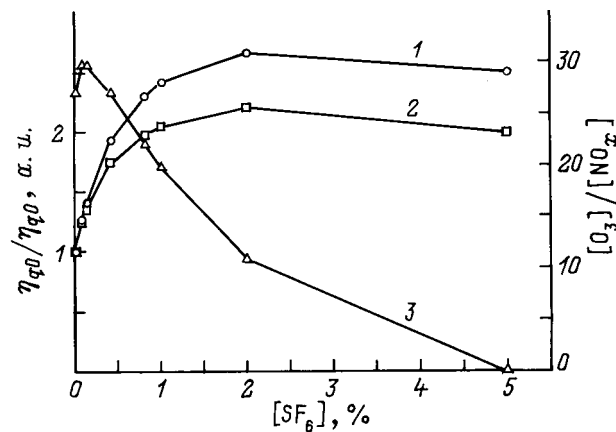


Рис. 5. Зависимость выхода озона и окислов азота от содержания SF_6 в воздухе: 1 — расчет значений η_q/η_{q0} без учета тушения уровней азота, 2 — с учетом этого процесса, 3 — отношение концентрации озона к концентрации окислов азота в плазме.

В рамках такой модели уже трудно интерпретировать реальную картину процессов, происходящих в плазме. Для полного обоснования необходимо учитывать пространственное распределение частиц в промежутке.

На рис. 3 приведена зависимость E/N от доли SF_6 в воздухе, которая соответствует полю в канале при достижении максимума тока разряда. Здесь можно судить о том, как влияет на выход озона тушение триплетных состояний азота этой молекулой. Поле практически достигает оптимального для образования кислородных радикалов в воздухе значения, тем не менее в реальности наблюдается спад эффективности. Рис. 5 показывает, несколько увеличивается выход O_3 если пренебречь процессами тушения.

Кроме влияния на эффективность электроотрицательные примеси могут приводить к относительному повышению содержания окислов азота. На рис. 5 показано, как меняется их суммарная концентрация по отношению к концентрации озона. В данном случае увеличение концентрации NO_x связано с ростом E/N и увеличением скорости образования радикалов N . Доля возбужденных состояний азота с ростом концентрации SF_6 падает и, как следствие этого, падает выход радикалов O , в то время как скорость диссоциации N_2 почти не меняется. Поэтому за счет процессов тушения относительное содержание окислов азота будет выше, чем в чистом воздухе при тех же условиях.

Таким образом, можно выделить примерно три характерных диапазона концентраций примесей, различающиеся по своему воздействию на характеристики разряда. Если содержание SF_6 меняется в пределах 0.05–0.5%, происходит одновременное увеличение эффективности выхода O_3 по энергии и по току через промежутки. Эффективность по току растет гораздо быстрее из-за его сильного уменьшения, но в обоих случаях эффект достигается за счет оптимизации возбуждения триплетных

состояний азота и прямой диссоциации кислорода. Однако энергетическая эффективность увеличивается при этом меньше, чем на 20%. При дальнейшем увеличении концентрации примеси до 1–2% существенным становится тушение возбужденных состояний азота. Энергетическая эффективность реактора начинает снижаться, а эффективность по току продолжает расти в силу ранее оговоренных причин. Увеличение содержания SF₆ больше 2% приводит к тому, что пробивная напряженность для смеси становится соизмеримой с приложенной к промежутку. Формирование разряда затруднено, и эффективность по току также начинает падать.

Что касается диапазона напряженностей электрического поля, приложенного к промежутку и необходимого для работы озонатора с хорошей эффективностью в рассматриваемых условиях, то расчет показывает, что он может оставаться примерно таким же, как в обычных озонаторах, использующих чистый воздух в качестве исходного газа (т. е. ~250 Td).

Нужно отметить, что в рамках данной работы не рассматривались вопросы, связанные с наработкой озона и разрушением примеси в результате действия многих импульсов разряда. Ясно, что в этом случае компоненты смеси и параметры разряда будут иными.

Выводы

В настоящей работе исследованы характеристики плазмы барьерного разряда в воздухе, содержащем электроотрицательные примеси. Для одноимпульсного режима возбуждения разряда удалось установить следующие особенности.

1. При изменении концентрации электроотрицательной добавки (SF₆) в пределах 0.05–1.00% наблюдается некоторое увеличение энергетической эффективности образования озона (порядка 15% с добавкой SF₆ ~ 0.5%). При этом энергозатраты уменьшаются в несколько раз главным образом из-за резкого уменьшения плотности тока. Это необходимо учитывать при разработке озонаторов на основе самостоятельного разряда в присутствии электроотрицательных добавок.

2. Выход озона по току в этом диапазоне концентраций SF₆ увеличивается в два-три раза, а сам ток падает больше чем на порядок. При концентрации SF₆ > 1% пробой промежутка затруднен и необходимо полностью перестраивать режим работы озонатора.

3. Процессы тушения триплетных состояний азота молекулой SF₆ начинают заметно влиять на энергетический выход озона при концентрации этой добавки ~ 10¹⁷ см⁻³.

4. Увеличение содержания SF₆ приводит к относительному увеличению выхода NO_x по сравнению с выходом озона, причем выход NO_x оказывается выше, чем при использовании чистого воздуха.

Список литературы

- [1] Eliasson B., Kogelschatz U. // IEEE Trans. Plasma Sci. 1991. Vol. 19. N 2. P. 309–323.
- [2] Okazaki S., Niva H., Sugimitsu H. et al. // Proc. Intern. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Czechoslovakia, 1996. P. 26–30.
- [3] Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. 176 с.
- [4] Косый И.А. и др. // Тр. ИОФ РАН. 1994. Т. 47. С. 37–57.
- [5] Александров Н.Л. и др. // ТВТ. 1981. Т. 19. № 1. С. 22–27.
- [6] Атмосфера. Справочник / Под ред. Ю.С. Седунова. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 512 с.
- [7] Eliasson B., Kogelschatz U. // Proc. 8th Intern. Symp. on Plasma Chemistry, Tokyo, 1987. P. 736–741.
- [8] Braun D., Köchler U., Pietsch G. // J. Phys. D. 1991. Vol. 24. P. 564.