

04.1

Влияние параметров разрядной камеры на эффективность наработки озона импульсным коронным разрядом

© И.Е. Филатов, Ю.С. Сурков, Д.Л. Кузнецов

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: fil@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 1 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 21 апреля 2022 г.

Принято к публикации 13 мая 2022 г.

Обсуждаются способы повышения эффективности наработки озона в коаксиальной камере с помощью импульсного коронного разряда. Исследовано влияние разрядного промежутка и диаметра потенциального электрода на энергетическую эффективность наработки озона с помощью импульсного коронного разряда отрицательной полярности длительностью 40 ns и напряжением около 100 kV. Показано, что при увеличении разрядного промежутка производительность установки падает, а энергетическая эффективность растет. Оптимальный диаметр потенциального электрода имеет значение порядка 0.64 mm. Данные сведения будут полезны при разработке высокоэффективных озонаторов и оптимизации параметров плазмохимических реакторов для очистки воздуха электроразрядными методами.

Ключевые слова: импульсный коронный разряд, озон, неравновесная плазма, озонатор.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.13.52741.19210

Синтез озона — один из самых изученных плазмохимических процессов, который проводится в промышленных масштабах. Однако вопрос энергетической эффективности производства озона остается актуальным, что постоянно стимулирует исследования, касающиеся оптимизации электроразрядного способа получения озона. Высокой энергетической эффективностью обладают установки с использованием барьерного разряда, который позволяет получать удельный выход озона вплоть до $538 \text{ g} \cdot \text{kW} \cdot \text{h}^{-1}$ [1]. Сравнительное исследование модификаций барьерного и коронного разрядов проведено в обзорах [2–5]. Вопросы оптимизации параметров озонатора по скорости потока и параметрам импульса рассматриваются в [6]. Обзор различных методов наработки озона в совокупности с химически взаимодействующими компонентами приведен в [7]. Сравнение различного вида разрядов и их параметров показывает перспективность использования импульсных разрядов наносекундной длительности [8,9]. Важным преимуществом этих генераторов являются и пониженные требования к изоляции внутри разрядной камеры плазмохимического реактора (ПХР). Роль озона и превращения его с образованием химически активной плазмы рассмотрена в [10]. Значительная часть исследований касается озонаторов коаксиальной конструкции проволока–цилиндр [9,11,12].

Конструкции озонаторов и плазмохимических установок для очистки воздуха от летучих органических соединений в большинстве случаев идентичны. Для оценки плазмохимической эффективности ПХР для удаления примесей предлагается использовать эффективность на-

работки озона в нем [13]. Процесс плазмохимической обработки газовых смесей, содержащих кислород, всегда сопровождается наработкой озона, реакционная способность которого недостаточна для быстрого связывания примесей, поэтому его образование всегда следует учитывать из-за высокой токсичности и для дальнейшего использования его окислительного потенциала в каталитических системах [14–16]. Для питания ПХР и озонаторов эффективны импульсные генераторы, формирующие высоковольтные импульсы наносекундной длительности на основе SOS-эффекта (от semiconductor opening switch) [12,17].

Конструкция коаксиальной камеры ПХР проволока–цилиндр подвержена наименьшему влиянию загрязнения продуктами осмоления летучих примесей. Несмотря на многообразие методов, использующих такую конструкцию, исследования влияния размерных параметров ПХР проводятся редко. Так, несмотря на то что эффективность наносекундных разрядов для наработки озона доказана экспериментально, практически нет систематического исследования влияния параметров разрядной системы „диаметр потенциального электрода–диаметр внешнего цилиндра“ на эффективность наработки озона. Такие исследования приведены в настоящей работе. Эти данные будут полезны не только для разработки высокоэффективных озонаторов, но и для отработки параметров разрядной камеры ПХР для удаления вредных примесей из воздушных выбросов.

Установка для проведения экспериментов, подробно описанная в [18], построена по модульному принципу и позволяет оперативно менять параметры разрядного

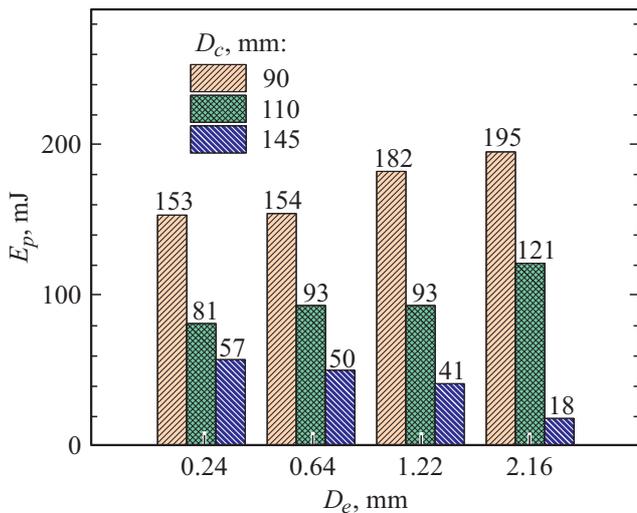


Рис. 1. Зависимость средней энергии импульса E_p от параметров разрядного промежутка: диаметра потенциального электрода D_e и диаметра внешнего цилиндра D_c .

промежутка. Газовая смесь в ПХР установки эффективно перемешивается по замкнутому циклу для быстрого выравнивания концентрации всех компонентов, это позволяет повысить повторяемость результатов анализа. Генератор импульсов высокого напряжения был построен по схеме с использованием SOS-коммутаторов [17]. Разряд имел следующие параметры: напряжение отрицательной полярности амплитудой 100 kV, ток амплитудой 60–150 А, длительность импульса колоколообразной формы на полувысоте 40 ns, частота следования импульсов $f = 10$ Hz. Разрядная часть плазмохимического реактора состояла из цилиндра из нержавеющей стали длиной 560 mm с тремя значениями внутренних диаметров $D_c = 90, 110$ и 145 mm, вдоль оси которого был натянут потенциальный электрод, в качестве которого использовались гитарные струны четырех диаметров $D_e = 0.24, 0.64, 1.22$ и 2.16 mm. В качестве смеси, моделирующей воздух, использовалась коммерческая газовая смесь „Синтетический воздух“ с составом $N_2 : O_2 = 80 : 20$ (по объему). Эксперименты проводились при комнатной температуре, давление внутри камеры устанавливалось равным внешнему (атмосферному) и составляло в процессе проведения опытов 94–98 kPa. Важно, что все эксперименты проводились в сравнимых условиях. Предварительно объем камеры вакуумировался и дважды продувался рабочей газовой смесью. Концентрация озона измерялась после каждой минуты обработки газовой смеси в течение первых десяти минут, затем проводилось измерение концентрации после дополнительных 2 и 4 min обработки. Такой алгоритм использовался для выявления линейной области зависимости, необходимой для вычисления удельного выхода озона и определения отклонения от линейности. Таким образом, суммарное время обработки во всех экспериментах составляло 16 min, а суммарное количество импульсов для всех

серий составляло 9600. Во время анализа содержания озона (на что требовалось примерно 3 min) обработка разрядом газовой смеси не проводилась. Содержание озона определялось спектрофотометрическим методом аналогично [19] по таблицам поглощения озона в области 255 nm [20]. Эксперименты проводились при комнатной температуре, но концентрация озона $[O_3]$ (в ppm) и его удельный выход (G_{O_3}) приведены во всех случаях к нормальным условиям. Энергия импульса E_p вычислялась из осциллограмм $U(t)$ и $I(t)$ для каждой серии по формуле $E_p = \int U(t)I(t)dt$. Энергия импульса E_p в значительной степени зависит от параметров разрядного промежутка и в меньшей степени от состава исследуемой газовой смеси. Так, на диаграмме, показанной на рис. 1, представлены данные по энергии импульса E_p для исследуемых комбинаций параметров диаметр электрода–диаметр цилиндра. Удельная энергия E вычислялась для серии импульсов по формуле $E = E_p f t / V$, где V — объем газовой системы установки ($V = 26$ dm³). На рис. 2, а–с показаны результаты экспериментов измерения содержания озона в зависимости от E для комбинаций электродных параметров и параметров средней за серию энергии импульсов, представленных на рис. 1. Значения удельного выхода озона G_{O_3} вычислялись из наклонов $\text{tg } \alpha$ зависимостей, показанных на рис. 2, по формуле

$$G_{O_3} = \Delta m / (\Delta E V) = M_{O_3} \Delta C / (V_m \Delta E) = M_{O_3} \text{tg } \alpha / V_m, \quad (1)$$

где Δm — масса синтезированного озона при введенной в единицу объема газовой смеси энергии ΔE ; $M_{O_3} = 48$ g · mol⁻¹ — молярная масса озона; V_m — молярный объем газа при нормальных условиях ($V_m = 22.4$ dm³ · mol⁻¹); ΔC — рост концентрации озона; $\text{tg } \alpha = \Delta C / \Delta E$. После подстановки значений и перевода единиц измерения получаем простую формулу для определения G_{O_3}

$$G_{O_3} [\text{g} \cdot \text{kW} \cdot \text{h}^{-1}] = 7.714 \text{tg } \alpha [\text{ppm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{J}^{-1}]. \quad (2)$$

Полученные значения удельных выходов для зависимостей, показанных на рис. 2, аппроксимированных прямым методом наименьших квадратов, представлены в таблице. Обращает на себя внимание тот факт, что уменьшение диаметра D_e с 0.64 до 0.24 mm практически не влияет на параметры разряда (см. рис. 1) и, как следствие, на энергетическую эффективность наработки озона для разных значений D_c . Увеличение D_c приводит к возрастанию G_{O_3} , но общее количество наработанного озона за весь эксперимент (9600 импульсов разряда) для конструкций с $D_c = 90, 110$ и 145 mm составляет 34, 27 и 20 mg соответственно, т.е. уменьшается из-за снижающейся согласно рис. 1 энергии импульса. Таким образом, среди исследуемых параметров значения $D_c = 110$ mm и $D_e = 0.24$ –0.64 mm могут считаться компромиссным вариантом, в котором производительность установки сочетается с высокой энергетической

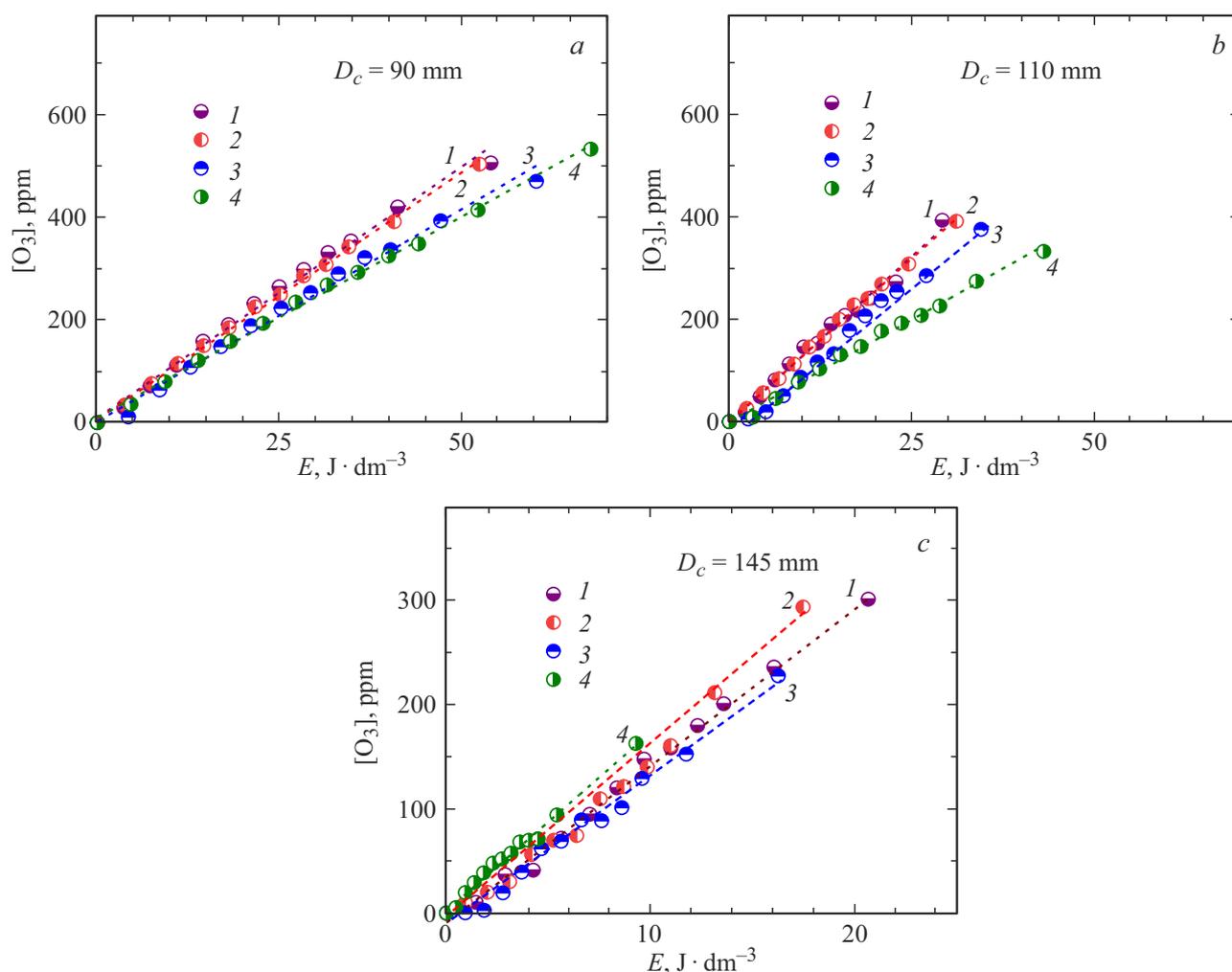


Рис. 2. Зависимость концентрации озона $[O_3]$ от удельной энергии E для значений диаметров внутреннего электрода $D_e = 0.24$ (1), 0.64 (2), 1.22 (3), 2.16 мм (4) при диаметре внешнего цилиндрического электрода $D_c = 90$ (a), 110 (b) и 145 мм (c).

Удельный выход озона G_{O_3} в зависимости от параметров электродной системы

Внутренний диаметр цилиндра D_c , мм	G_{O_3} , $g \cdot kW \cdot h^{-1}$			
	$D_e = 0.24$ мм	$D_e = 0.64$ мм	$D_e = 1.22$ мм	$D_e = 2.16$ мм
90	75 ± 2	74 ± 1	63 ± 2	60 ± 1
110	100 ± 3	97 ± 2	89 ± 3	61 ± 2
145	115 ± 3	131 ± 6	111 ± 4	132 ± 4

Примечание. D_e — диаметр потенциального электрода.

эффективностью. Найденные значения будут полезны для оценки энергетической эффективности преобразования электрической энергии в химическую в ПХР при моделировании технологий для очистки воздуха. Для испытания ПХР в качестве генератора озона проведено исследование зависимости G_{O_3} от содержания кислорода в азот-кислородной смеси. На рис. 3, a показаны зависимости концентрации озона $[O_3]$ от E для различных вариантов содержания кислорода, а на рис. 3, b — соответствующие им значения G_{O_3} . В данном случае

измерения проводились после серий импульсов длительностью по 2 min, чем можно объяснить незначительное отличие наклонов графиков, представленных на рис. 2, b и 3, a, соответствующих одинаковым параметрам разрядной камеры и составу смеси $N_2 : O_2 = 80 : 20$. Значения наработки озона с содержанием кислорода порядка 1% имеют большую погрешность и поэтому не приводятся. Найденные закономерности требуют дальнейшего изучения и моделирования влияния напряженности поля на процессы наработки озона.

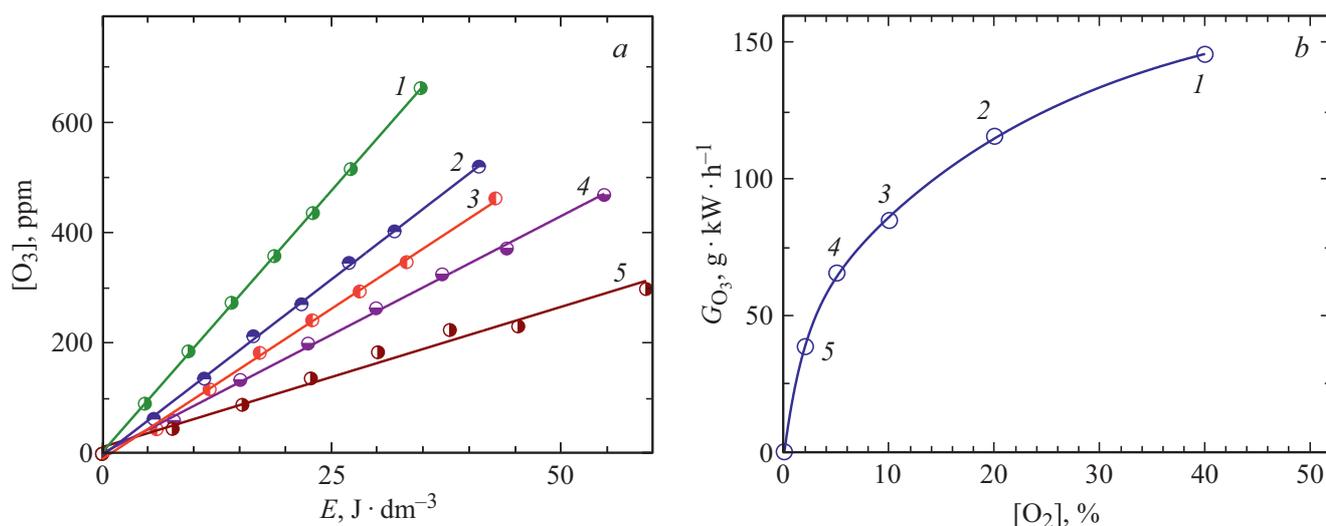


Рис. 3. *a* — зависимости концентрации озона $[O_3]$ от удельной энергии E в азот-кислородной смеси при содержании кислорода 40 (1), 20 (2), 10 (3), 5 (4) и 2% (5). *b* — соответствующая зависимость удельного выхода G_{O_3} от содержания кислорода.

Предложенный метод оптимизации параметров ПХР может использоваться как для разработки озонаторов, так и для оптимизации параметров ПХР в задачах очистки воздуха от летучих примесей. Выход озона G_{O_3} легко измеряется и может быть выбран в качестве критерия для оптимизации конкретной конструкции ПХР и параметров импульсов питающего генератора высокого напряжения.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Свердловской области (проекты № 20-48-660062 p_a и 20-08-00882).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Jodpimai, S. Boonduang, P. Limsuwan, *J. Electrostat.*, **74**, 108 (2015). DOI: 10.1016/j.elstat.2014.12.003
- [2] Y. Zhu, C. Chen, J. Shi, W. Shangguan, *Chem. Eng. Sci.*, **227**, 115910 (2020). DOI: 10.1016/j.ces.2020.115910
- [3] M. Li, Y. Yan, Q. Jin, M. Liu, B. Zhu, L. Wang, Y.M. Zhu, *Vacuum*, **157**, 249 (2018). DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.08.058
- [4] B. Mennad, Z. Harrache, D.A. Aid, A. Belasri, *Curr. Appl. Phys.*, **10** (6), 1391 (2010). DOI: 10.1016/j.cap.2010.04.013
- [5] D. Yuan, Z. Wang, Y. He, S. Xie, F. Lin, Y. Zhu, K. Cen, *Ozone Sci. Eng.*, **40** (6), 494 (2018). DOI: 10.1080/01919512.2018.1476127
- [6] T.L. Sung, S. Teii, C.M. Liu, R.C. Hsiao, P.C. Chen, Y.H. Wu, K. Ebihara, *Vacuum*, **90**, 65 (2013). DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.10.003
- [7] B. Liu, J. Ji, B. Zhang, W. Huang, Y. Gan, D.Y. Leung, H. Huang, *J. Hazard. Mater.*, **422**, 126847 (2022). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126847
- [8] H. Fukuoka, S. Iida, D. Wang, T. Namihira, in *2019 IEEE Pulsed Power & Plasma Science (PPPS)* (IEEE, 2019), p. 1. DOI: 10.1109/PPPS34859.2019.9009782
- [9] T. Huiskamp, W.F.L.M. Hoeben, F.J.C.M. Beckers, E.J.M. Van Heesch, A.J.M. Pemen, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50** (40), 405201 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/aa8617
- [10] И.М. Пискарев, *Химия высоких энергий*, **54** (3), 223 (2020). DOI: 10.31857/S0023119320030110 [I.M. Piskarev, *High Energy Chem.*, **54** (3), 205 (2020). DOI: 10.1134/S001814392003011X].
- [11] F. Fukawa, N. Shimomura, T. Yano, S. Yamanaka, K. Teranishi, H. Akiyama, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **36** (5), 2592 (2008). DOI: 10.1109/TPS.2008.2004372
- [12] A. Pokryvailo, M. Wolf, Y. Yankelevich, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **14** (4), 846 (2007). DOI: 10.1109/TDEI.2007.4286515
- [13] I.E. Filatov, V.V. Urvarin, E.V. Nikiforova, D.L. Kuznetsov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2064**, 012094 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2064/1/012094
- [14] T.I. Poznyak, I.C. Oria, A.S. Poznyak, *Ozonation and biodegradation in environmental engineering* (Elsevier, 2019), p. 325–349. DOI: 10.1016/B978-0-12-812847-3.00021-4
- [15] I. Filatov, V. Uvarin, D. Kuznetsov, in *2020 7th Int. Congress on energy fluxes and radiation effects (EFRE)* (IEEE, 2020), p. 317. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242056
- [16] I. Filatov, V. Uvarin, D. Kuznetsov, in *2020 7th Int. Congress on energy fluxes and radiation effects (EFRE)* (IEEE, 2020), p. 322. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242070

- [17] S.N. Rukin, *Rev. Sci. Instrum.*, **91** (1), 011501 (2020). DOI: 10.1063/1.5128297
- [18] И.Е. Филатов, В.В. Уварин, Д.Л. Кузнецов, *ЖТФ*, **88** (5), 702 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2018.05.45898.2421 [I.E. Filatov, V.V. Uvarin, D.L. Kuznetsov, *Tech. Phys.*, **63** (5), 680 (2018). DOI: 10.1134/S1063784218050079].
- [19] И.Е. Филатов, В.В. Уварин, Д.Л. Кузнецов, *Письма в ЖТФ*, **46** (2), 47 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.02.48954.17922 [I.E. Filatov, V.V. Uvarin, D.L. Kuznetsov, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (1), 94 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020010216].
- [20] L.T. Molina, *J. Geophys. Res.: Atmospheres*, **91** (D13), 14501 (1986). DOI: 10.1029/JD091iD13p14501