УДК 541.13

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ ОЗОНА НА БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ В ВОЗДУХЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В.В. Андреев, А.Н. Матюнин, Ю.П. Пичугин, В.Г. Телегин, Г.Г. Телегин (ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», г. Чебоксары, Россия)

Для решения задач совершенствования плазмохимических генераторов озона на барьерном разряде и глубокого исследования пространственно-временной структуры барьерного разряда был проведён ряд экспериментов с барьерным разрядом в воздухе при атмосферном давлении. В работе экспериментально показано, что наиболее производительной по синтезу озона является расширенная часть канала микро разряда, непосредственно прилегающая к диэлектрическому барьеру. Также показано, что безбарьерные генераторы озона уступают по эффективности барьерным. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке высокопроизводительных плазмохимических генераторов озона.

Ключевые слова: барьерный разряд, канал микро разряда, плазмохимический синтез озона, плазмохимический генератор озона на барьерном разряде.

INVESTIGATION OF THE EFFECTIVENESS OF PLASMA-CHEMICAL OZONE GENERATORS ON THE BARRIER DISCHARGE IN AIR AT ATMOSPHERIC PRESSURE. V.V. ANDREEV, A.N. MATUNIN, Yu.P. PICHUGIN, V.G. TELEGIN, G.G. TELEGIN. The technologies of plasma synthesis of ozone, based on the use of a barrier discharge, are investigated. To solve the problems of development of plasma-chemical ozone generators on the barrier discharge and in-depth study of the spatiotemporal structure of the barrier discharge, a series of experiments with a barrier discharge in air at atmospheric pressure were performed. As shown experimentally that the most productive on the synthesis of ozone is the extended part of the microdischarge channel directly adjacent to a dielectric barrier. Also it was demonstrated that barrier-free ozone generators are less efficient compared to the barrier. The results obtained should be considered when designing of high performance plasma ozone generators.

Key words: barrier discharge, the microdischarge channel, plasma-chemical synthesis of ozone, plasma-chemical ozone generator on the barrier discharge.

ВВЕДЕНИЕ

В технологии плазмохимического синтеза озона выход конечного продукта сложным образом зависит от множества взаимосвязанных процессов в электрических разрядах и кинетике химических реакций. Поэтому, несмотря на фундаментальные исследования этих процессов [1—3], продолжают поиски оптимальных условий образования озона в разрядах различных типов, в частности, в барьерном разряде.

Следует отметить, что озонаторы на основе барьерного разряда являются в настоящее время одними из основных промышленных источников озона. В то же время проблемы, связанные с повышением эффективности плазмохимических генераторов озона на основе барьерного разряда, ещё далеки от полного решения [4]. Основной проблемой является выход из строя озонаторных камер вследствие того, что озон, будучи сильнейшим окислителем, вызывает интенсивный износ их элементов. Первым, как правило, из строя выходит диэлектрический барьер, который, кроме воздействия озона, испытывает разрушения, обусловленные воздействием как микро разрядов, так и непосредственно электрического поля. Как следствие разрушения барьера, происходит короткое замыкание между электродами озонаторной камеры.

Дальнейшее совершенствование плазмохимических генераторов озона на основе барьерного разряда направлено как на повышение эффективности синтеза озона, так и на увеличение ресурса их работы. Для успешного решения этих задач требуется глубокое исследование пространственно-временной структуры барьерного разряда. Сначала следует отметить, что пространственно-временная структура барьерного разряда отражает механизм развития электрического пробоя в разрядном промежутке, не поняв который, вряд ли удастся целенаправленно воздействовать на процесс синтеза озона в озонаторе [5]. Кроме того, в работе [6] отмечено, что в разрядной камере наряду с генерацией электронов в барьерном разряде необходимо обеспечить наибольшую длительность существования такой напряжённости электрического поля, которая соответствует наибольшей эффективности диссоциации молекул кислорода.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ ОЗОНА НА БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

С целью создания высокоресурсных плазмохимических генераторов озона был проведён ряд экспериментов с барьерным разрядом в воздухе при атмосферном давлении. Барьерный разряд возникает ме-

жду двумя диэлектриками или диэлектриком и металлом (рис. 1). При этом из-за наличия диэлектрика на электроды подаётся переменное напряжение.

Согласно работе [3] электрический пробой газового промежутка при приложении высокого напряжения на электроды происходит в виде серий микроразрядов. Длительность одной серии составляет десятые доли микросекунды, длительность отдельного микроразряда — десятки наносекунд. При этом отдельные каналы не закреплены в определённых точках, а стохастически меняют своё местоположение с течением времени в пространстве. Как видно на рис. 1, канал микроразряда состоит из трёх основных частей: столба канала 4 и двух приэлектродных частей 3 и 5, прилегающих соответственно к верхнему металлическому электроду 1 и диэлектрическому барьеру 2. Диаметр приэлектродной части 5 обычно в 2—3 раза превышает диаметр других частей канала микроразряда [5, 7]. Можно предположить, что расширенная часть 5 канала микроразряда появляется в результате развития скользящего разряда по поверхности диэлектрика [4]. Столб канала 4 играет роль токопровода, по которому подводится вызывающий скользящий разряд потенциал к диэлектрику 2 (см. рис. 1).

Рис. 1. Фрагмент барьерной разрядной ячейки и геометрия канала микроразряда: 1 — металлические электроды; 2 — диэлектрик (барьер); 3 — приэлектродная часть канала металлического микроразряда; 4 — столб канала микроразряда; 5 — прибарьерная расширенная часть канала микроразряда

Из рассмотрения (см. рис. 1) структуры барьерного разряда видно, что синтез озона осуществляется в канале микроразряда. В этой связи возникает вопрос: какая часть канала микроразряда является наиболее производительной по озону? Решение данного вопроса должно существенно повлиять на разработку новых эффективных способов синтеза озона в плазмохимических генераторах, основанных на барьерном разряде.

Так, если диаметр частей канала микроразряда сильно отличается, то плотность тока j на разных участках различается ещё сильнее. В свою очередь, выделение тепла пропорционально j^2 , и, следовательно, температура разных участков канала микроразряда будет различной. Чем шире часть канала, тем меньше её температура, что подтверждается результатами, приведёнными в работе [2]. В свою очередь, интенсивность распада озона увеличивается с ростом температуры. Следовательно, разные участки канала микроразряда вносят различный вклад в процесс синтеза озона.

В работе также исследован плазмохимический генератор озона, в котором в одной из камер возникает барьерный разряд, в другой камере зажигается разряд между металлическими электродами (рис. 2). Установка состоит из двух герметичных разрядных камер 6, разделённых диэлектрической перегородкой 4. В перегородке 4 расположены секционированные вдоль и поперёк потоков газа электроды 5 диаметром 1,5 мм. Расстояние между секциями равно 6 мм, что соответствует среднестатистическому расстоянию между каналами микроразрядов классического озонатора. Верхняя камера с внешней стороны ограничена металлическим электродом 1, нижняя камера ограничена диэлектрическим барьером 2 и металлическим электродом 1. Рабочий газ, содержащий кислород, поступает отдельно в каждую из камер, озонсодержащий газ также отводится отдельно из каждой камеры (см. рис. 2).

Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 — металлические электроды; 2 — диэлектрик (барьер); 3 — диэлектрические вкладыши; 4 — перегородка из диэлектрика (оргстекла); 5 — секционированный металлический электрод; 6 — разрядные зазоры; Q_1 и Q_3 — потоки рабочих газов, поступающих в разрядные камеры; Q_2 и Q_4 — потоки отводимых из камер озонсодержащих газов

При подаче высоковольтного переменного напряжения на электроды 1 в разрядных зазорах 6 зажигаются разряды. При этом в нижней камере имеет место барьерный разряд. В соответствии с

рис. 1 канал микроразряда состоит из трёх частей. В верхней камере возникает разряд между металлическими электродами 1 и 5. Здесь из-за отсутствия барьера расширенная область канала микроразряда не формируется. Секционированный электрод 5 играет роль балансира, в результате чего в верхней и нижней камерах количество микроразрядов практически одинаково. При этом каждому элементу секционированного электрода 5 соответствуют одновременно два микроразряда — по одному в верхней и нижней камерах. Отличие этих микроразрядов лишь в том, что в верхней камере у них отсутствуют расширенные области. В результате в нижней камере синтез озона происходит за счёт всех частей каналов микроразрядов, в верхней — при отсутствии расширенной части. Таким образом, сравнивая производительность обеих камер по синтезу озона, можно судить о производительности расширенной части канала микроразряда.

В установке использован секционированный электрод 5, состоящий из 300 элементов (по 30 элементов вдоль и по 10 элементов поперёк потоков газа). Относительно большое количество элементов необходимо для получения большей производительности и, соответственно, более точного измерения концентрации синтезируемого озона.

Экспериментальные измерения выполнены при действующем значении напряжения $U = 15$ кВ для частоты 50 Гц. Толщина воздушного зазора в верхней и нижней камерах b (см. рис. 2) равнялась 2 мм. В камеры b подавался воздух с одинаковой скоростью $Q_1 = Q_3 = 0,2$ м³/ч. Одновременно измерялась концентрация синтезированного озона для верхней и нижней камер. В результате для нижней камеры, в которой возникает барьерный разряд, концентрация озона равнялась 7 г/м³, для верхней — менее 0,5 г/м³.

Таким образом, из проведённых экспериментов можно сделать вывод, что основным производителем озона в барьерном разряде является расширенная часть канала микроразряда, прилегающая к диэлектрическому барьеру. Следовательно, важную роль в процессах плазмохимических реакций играет область приборбарьерного пятна, т.е. расширенная приборбарьерная часть микроразряда. В частности, одной из причин этого является то, что в коронном разряде в ходе реакции $O_2 + O \rightarrow O_3^*$ возникает возбуждённая молекула озона. Если быстро не снимать данное возбуждение, то такая молекула озона разлагается. Возбуждение молекулы O_3^* снимается в результате её столкновения с другой частицей M : $O_3^* + M \rightarrow O_3 + M$. Если же озон синтезируется в барьерном разряде вблизи поверхности диэлектрика, то вероятность столкновения молекулы озона с его поверхностью, в результате которого снимается её возбуждение, значительно возрастает.

Из экспериментального доказательства, что наиболее производительной по озону является часть канала микроразряда, прилегающая к барьеру, следует необходимость обеспечения при создании высокопроизводительных плазмохимических генераторов озона на барьерном разряде как можно большим числом таких частей в единице разрядного объёма. Одним из вариантов такого решения является создание плазмохимических генераторов озона с использованием многобарьерного разрядного промежутка.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР ОЗОНА С ВРАЩАЮЩИМСЯ БАРЬЕРОМ

Схематическое изображение плазмохимического генератора озона с вращающимся барьером представлено на рис. 3. Это устройство в отличие от представленных на рис. 1 и 2 работает при постоянном напряжении, которое подаётся на электроды 2, 3 и 8 от высоковольтного источника питания 4. При этом электроды 3 и 8 подключены к одному и тому же полюсу источника 4.

Рис. 3. Схематическое изображение плазмохимического генератора озона с подвижным сплошным электродом, непосредственно примыкающим к вращающемуся барьеру: 1 — диэлектрический вращающийся барьер-диск; 2 — металлический электрод для визуализации структуры барьерного разряда; 3 — металлический электрод со скользящим контактом с барьером; 4 — высоковольтный источник постоянного напряжения; 5 — электродвигатель; 6 — столб канала микроразряда; 7 — приборбарьерная расширенная часть канала микроразряда; 8 — подвижный сплошной электрод, непосредственно примыкающий к вращающемуся барьеру

При достижении напряжённостью электрического поля критического уровня в зазоре между вращающимся барьером и передней кромкой электрода 2, на которую набегает барьер, возникает барьерный электрический разряд, состоящий из канала микроразряда 6 и приборьерного пятна 7. Такой разряд состоит из отдельных серий микроразрядов, в которых каждый микроразряд длится десятки наносекунд. В устройстве на рис. 3 стабильному повторению картины микроразрядов способствует использование электрода 3, имеющего скользящий контакт с вращающимся диэлектрическим барьером 1. При контакте участка поверхности вращающегося барьера 1 со скользящим электродом 3 электрические заряды с поверхности «стекают». В результате перезарядки поверхности движущегося барьера будет более однородной из-за отсутствия газоразрядных процессов на границе скользящий электрод—барьер. Вследствие этого исчезает влияние на перезарядные процессы пробивного напряжения, напряжения гашения газоразрядного промежутка и их статистических характеристик. Более того, со стороны барьера, где расположен подвижный сплошной электрод 8, перезарядный ток определяется только ёмкостной составляющей. В этом случае электрическая цепь состоит из высоковольтного источника постоянного напряжения 4, электрода 2, исследуемого разрядного промежутка, барьерной ёмкости, определяемой площадью барьерного разряда и электрическими характеристиками барьера (такими, как толщина и диэлектрическая проницаемость), непосредственно токопроводящим сплошным электродом 8, второй барьерной ёмкостью, определяемой площадью скользящего контакта с электродом 3.

В созданной экспериментальной установке (см. рис. 3) достигается стабильное повторение картины микроразрядов. В связи с этим пространственную структуру барьерного разряда удаётся фотографировать с помощью обычного цифрового фотоаппарата (рис. 4). При получении фотографии микроразрядов, представленной на рис. 4, электрод 2 (см. рис. 3) был подключён к отрицательному полюсу источника питания 4. На электроды подавалось постоянное электрическое напряжение 10 кВ. Скорость вращения барьера равнялась 2500 об./мин. Вращающийся барьер был изготовлен из стеклотекстолита толщиной 2 мм. Расстояние от неподвижного электрода 2 до барьера 1 равнялось 3,5 мм.

В то же время, как было отмечено в работах [5, 7], если электрод 2 (см. рис. 3) подключить к положительному полюсу источника питания, то наблюдается более густое расположение каналов микроразряда и менее выражены области, прилегающие к поверхности барьера 1 (см. рис. 3). Это связано с тем, что анодное пятно слабо локализуется на электроде в отличие от катодного пятна.

Рис. 4. Фотография структуры барьерного разряда в случае расположенного сверху металлического электрода отрицательной полярности (катод)

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ОТДЕЛЬНЫХ МИКРОРАЗРЯДОВ

Форма и размер канала микроразряда являются его важными параметрами, так как определяют, в конечном счёте, плотность энерговклада в озонируемый газ. Определение геометрии канала представляет сложную и не до конца решённую задачу вследствие статистического характера появления отдельных микроразрядов. Действительно, отдельный микроразряд существует десятки наносекунд и в каждой последующей серии микроразрядов их местоположение меняется.

Оценочные формулы для определения длительности существования и геометрических размеров приборьерной области отдельного микроразряда в разрядной ячейке, состоящей из плоского электрода с диэлектрическим покрытием, к которому перпендикулярно примыкает второй плоский металлический электрод, были получены в работе [5]. При этом время существования отдельного микроразряда определяется по следующей формуле:

$$\tau = \frac{e^2 n_e^2 \gamma^2 b^2 R^2 (1 + \alpha \delta)^2}{E_{\text{кор}}^2}. \quad (1)$$

Параметр γ в формуле (1) вычисляется из соотношения

$$\frac{(U_0 - U_s)\sqrt{C}}{(1 - \operatorname{erf}(\gamma\sqrt{RC}))\sqrt{\pi R}} \exp(-RC\gamma^2) = (1 + \alpha\delta)en_e b\gamma. \quad (2)$$

Здесь $E_{\text{кор}}$ — величина напряжённости электрического поля, при которой в газе возникает коронный разряд (для воздуха при нормальных условиях $E_{\text{кор}} \sim 3,1 \cdot 10^6$ В/м [8]); R — удельное приповерхностное сопротивление диэлектрика; C — ёмкость диэлектрического барьера, рассчитанная на единицу площади его поверхности, к которой примыкает плоский электрод; n_e — концентрация электронов на границе зоны разряда; e — абсолютная величина заряда электрона; b — толщина зоны, охваченной коронным разрядом в приповерхностной области диэлектрика; α — коэффициент Таунсенда; U_s — напряжение на поверхности диэлектрика в начальный момент времени; U_0 — напряжение на плоском металлическом электроде, примыкающем перпендикулярно к барьеру, в момент возникновения микроразряда (так как отдельный микроразряд длится порядка 10 нс, величину U_0 практически можно считать постоянной). На поверхности диэлектрика к границе зоны разряда с внешней стороны примыкает некоторая область шириной δ , в которой происходит генерация новых электрических зарядов за счёт столкновения ускоренных электрическим полем электронов с молекулами и атомами воздуха.

Полуширина приборьерного пятна в зависимости от времени t оценивается с помощью выражения

$$\xi(t) = x_0 + 2\gamma\sqrt{t - t_0}. \quad (3)$$

Здесь x_0 — полутолщина плоского электрода, примыкающего перпендикулярно к барьеру.

Максимальный радиус приборьерного пятна с учётом выражений (1) и (3) вычисляется по формуле

$$\xi_{\text{max}} = r_0 + \frac{2en_e\gamma^2 bR(1 + \alpha\delta)}{E_{\text{кор}}}. \quad (4)$$

Оценочные формулы для определения времени существования и геометрических размеров приборьерной области отдельного микроразряда в разрядной ячейке, состоящей из плоского электрода с диэлектрическим покрытием, к которому перпендикулярно примыкает второй электрод с цилиндрическим поперечным сечением, были получены в работе [7]. При этом формулы для определения длительности отдельного микроразряда τ и величин $\xi(t)$ и ξ_{max} совпадают соответственно с выражениями (1), (3) и (4). Параметр γ вычисляется с помощью равенства

$$\exp(-RC\gamma^2) \bigg/ \int_{\gamma\sqrt{RC}}^{\infty} \frac{1}{\theta} \exp(-\theta^2) d\theta = \frac{2en_e\gamma^2 bR(1 + \alpha\delta)}{U_0 - U_s}. \quad (5)$$

Проведём количественный анализ для следующих значений параметров: $U_s = 0$ В; $E_{\text{кор}} = 3,1 \cdot 10^6$ В/м; $n_e = 10^{19}$ м⁻³; $b = 1$ мм; $r_0 = 1$ мм; $\delta = 0,1$ мм; $\alpha = 1500$ м⁻¹. Для диэлектрика из стеклотекстолита толщиной Δ величину C определяем по формуле $C = \epsilon_0\epsilon/\Delta$.

Для стеклотекстолита диэлектрическая проницаемость ϵ примерно равна 5,5. Тогда при $\Delta = 2$ мм получим $C = 2,5 \cdot 10^{-8}$ Ф·м⁻². Что касается удельного поверхностного сопротивления R , то оно сильно зависит от состояния поверхности диэлектрика, а также от свойств газа, в котором происходит электрический разряд. Возьмём для зоны, близлежащей к коронному разряду, $R = 10^5$ Ом, что согласуется с данными работы [8]. Тогда при $U_0 = 10$ кВ для максимального диаметра приборьерного пятна из формул (4) и (5) получим оценочное значение $d = 2\xi_{\text{max}} \sim 7,2$ мм. Этот результат качественно хорошо согласуется с экспериментальными результатами, представленными на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе предложены экспериментальные установки для исследования барьерного разряда. В частности, в экспериментальной установке (см. рис. 3) достигается стабильное повторение картины микроразрядов, что позволяет фотографировать пространственную структуру барьерного разряда с помощью обычного цифрового фотоаппарата. На созданных установках также экспериментально подтверждено, что наиболее производительной по синтезу озона является расширенная часть канала

микроразряда, непосредственно прилегающая к диэлектрическому барьеру. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке высокопроизводительных плазмохимических генераторов озона.

Предложенные в работе экспериментальные методики могут быть полезны при исследовании пристеночной плазмы, в том числе высокотемпературной. Они могут быть применены, например, при исследовании взаимодействия плазмы с граничащими поверхностями в плазмотронах.

REFERENCES

1. **Filippov Yu.V., Voblikov V.A., Panteleev V.I.** Electrosynthesis of ozone. — M.: Izdatel'stvo MGU (Pub.house of MSU), 1987, p. 236 (in Russian).
2. **Lunin V.V., Popovich M.P., Tkachenko S.N.** Physical chemistry of ozone. — M.: Izdatel'stvo MGU (Pub.house of MSU), 1998, p. 480 (in Russian).
3. **Samoylovich V.T., Gibalov V.I., Kozlov K.V.** Physical chemistry of barrier discharge. — M.: Izdatel'stvo MGU (Pub. house of MSU), 1989, p. 176 (in Russian).
4. **Pichugin Yu.P.** The importance and effectiveness of multibarrier ozonizers. — In col.: Ozone and other environmentally friendly oxidants — In col.: Science and technologies. Materials of 25-th All-Russia seminar. Edited by V.V. Lunin, V.G. Samoylovich and S.N. Tkachenko. — M.: Izdatel'stvo «Universitet i shkola» (Pub. house «University and school»), 2003, 182, pp. 36—47 (in Russian).
5. **Andreev V.V., Vasil'eva L.A., Kravchenko G.A., Pichugin Yu.P., Filippov V.G.** Study results of the barrier discharge structure. — Nelineyny mir (Nonlinear world), 2009, vol. 7, № 11, p. 811 (in Russian).
6. **Sokolova M.V.** Optimization of ozone formation in electric discharge. — Izvestiya Akademii nauk. Energetika i transport (Proceedings of the Academy of Sciences. Energy and transport), 1983, № 6, p. 99 (in Russian).
7. **Andreev V.V., Vasil'eva L.A., Matyunin A.N., Pichugin Yu.P.** Investigation of barrier discharge structure near electrode with a cylindrical cross-section. — Prikladnaya fizika (Applied physics), 2011, № 1, p. 52 (in Russian).
8. **Rayzer Yu.P.** Physics of gas discharge. — M.: Nauka (Science), 1987, p. 592 (in Russian).

AUTHORS

Andreev V.V. I.N. Ulyanov Chuvash State University, Moskovskiy pr. 15, 428015 Cheboksary, Russia; andreev_vsevolod@mail.ru.

Matunin A.N. I.N. Ulyanov Chuvash State University, Moskovskiy pr. 15, 428015 Cheboksary, Russia.

Pichugin Yu.P. I.N. Ulyanov Chuvash State University, Moskovskiy pr. 15, 428015 Cheboksary, Russia.

Telegin V.G. I.N. Ulyanov Chuvash State University, Moskovskiy pr. 15, 428015 Cheboksary, Russia.

Telegin G.G. I.N. Ulyanov Chuvash State University, Moskovskiy pr. 15, 428015 Cheboksary, Russia.

Received 24 April 2011

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2011, issue 4, pp. 112—117.