

# Синтез озона в электрических разрядах и повышение его эффективности. Часть 1

Евгений СИЛКИН,  
к. т. н.  
elsi@mail.uln.ru

**В последние пятнадцать лет область применения озона значительно расширилась и во всем мире интенсивно ведутся новые разработки и исследования. Бурному развитию технологий с использованием озона способствует его экологическая чистота. В отличие от других известных окислителей озон в процессе реакций образует предельные оксиды. При этом неиспользованный озон разлагается на атомарный и молекулярный кислород. Все эти продукты, как правило, не загрязняют окружающую среду и не приводят к образованию канцерогенных веществ, как, например, при окислении хлором или фтором.**

Озон ( $O_3$ ) — второе относительно устойчивое (метастабильное) простое молекулярное соединение, которое наряду с формой  $O_2$  образует кислород. Всего известно семь простых соединений кислорода, включая комплексы  $O_4$  и  $O_6$ .

С момента своего открытия в конце XVIII века озон вызывает неизменный интерес специалистов различного профиля и исследователей благодаря своим уникальным свойствам, в первую очередь — высокой окислительной и дезинфицирующей способности. По окислительной способности озон (окислительный потенциал 2,07 В) занимает третье место среди известных окислителей, уступает фтору (окислительный потенциал 2,41 В) и фториду кислорода, в то время как хлор (окислительный потенциал 1,73 В) — восьмое, а обычный кислород ( $O_2$ ) только тринадцатое место. Своей высокой активностью озон обязан, в основном, атомарному кислороду, который он легко отдает при диссоциации молекулы в химической реакции. Однако существуют также и особый класс реакций, где озон реагирует полностью (всей молекулой), и химических соединений молекулярной формы озона с неорганическими и органическими веществами (озониды). Озон окисляет все металлы за исключением золота и элементов платиновой группы, доокисляет оксиды серы и азота, окисляет аммиак. Озон активно вступает в реакции с ароматическими соединениями (в частности, с фенолами) с разрушением ароматического ядра. Озон также взаимодействует с насыщенными углеводородами с разрушением двойных углеродных связей.

Реакции озона с ароматическими соединениями легли в основу современных техноло-

гий дезодорации различных сред, помещений, питьевых и сточных вод. Преимуществом использования озона в процессах очистки и обеззараживания воды, воздуха и иных жидких и газообразных сред общепризнаны. В настоящее время около 95% питьевой воды в Европе проходит озонную подготовку. В США активно идет процесс перевода систем водоснабжения с хлорирования на озонирование. В РФ действуют несколько крупных станций (в Москве, Нижнем Новгороде и других городах).

Особенным преимуществом озона является то, что он представляет собой, безусловно, самый экологически чистый окислитель, фунгицид, дезодоратор и дезинфектант. Производство и применение озона не приводит к вторичному загрязнению окружающей среды, и он не дает нежелательных побочных продуктов. Неиспользованный озон, распадаясь, снова превращается в газообразный двухатомный кислород.

Кроме выраженной способности уничтожения бактерий озон, в отличие от хлора, обладает высокой эффективностью и в уничтожении вирусов, спор, цист (плотные оболочки, образующиеся вокруг одноклеточных организмов, например, жгутиковых, при их размножении), а также многих других патогенных микроорганизмов.

В индустриально развитых странах озон широко применяют во многих отраслях хозяйства, в том числе в химической и нефтехимической, металлургической, электронной, целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, микробиологической, пищевой промышленности, а также в машиностроении, сельском хозяйстве, медицине и коммунальном хозяйстве.

Роль озона сегодня столь значительна, что Международная Антидиоксиновая Ассоциация (МАА) предложила оценивать степень промышленной развитости и цивилизованности государств по количеству произведенного и потребленного ими озона.

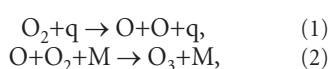
Озон высоких концентраций используют при отбелке целлюлозы и производстве качественных сортов бумаги, в гидрометаллургии, при изготовлении печатных плат, интегральных схем.

Малые дозы озона оказывают профилактическое и терапевтическое воздействие на человека и начинают снова активно использоваться в медицине.

Наиболее экономически выгодным способом получения озона в промышленных масштабах в настоящее время считается его синтез в электрических разрядах из кислорода или кислородсодержащих смесей газов. Следует отметить, что электросинтез озона, как правило, достаточно энергоемкий процесс. Единичные производительности действующих озонных заводов достигают 1000 кг( $O_3$ )/ч при установленной мощности оборудования более 50 МВт. При этом синтезируется озон высоких (до 150 г( $O_3$ )/м<sup>3</sup>) и сверхвысоких (более 200 г( $O_3$ )/м<sup>3</sup>) концентраций. Повышение концентраций вызывает существенный рост затрат энергии на получение озона. Эксергетический КПД (Exergy Efficiency) реализованных технологических процессов электролиза является низким (1–2%). Требуемые же производительности озонаторных установок приблизительно на порядок больше действующих. Поэтому сегодня важнейшая задача промышленного производства озона — это снижение затрат энергии на его синтез.

Согласно современным представлениям озон синтезируется в среде, содержащей кислород, если возникнут условия, при которых образуется атомарный кислород или молекулярный кислород диссоциирует на атомы. Важно здесь то, что для получения значительных концентраций и существенного выхода озона необходимы сравнительно низкая температура и наличие больших (сверхравновесных) концентраций атомарного кислорода. Это может иметь место, в частности, при различных диссоциативных нетермических воздействиях на газовую среду, содержащую кислород, или при термических воздействиях, если обеспечиваются условия сохранения (закалки) сверхравновесных концентраций атомарного кислорода при низких температурах. То есть при получении озона в газовой среде основным является диссоциативный механизм его синтеза. Собственно синтез озона в газовой среде включает три группы реакций: диссоциация молекулярного кислорода, образование озона и его распад. Каждая из указанных групп реакций может состоять из нескольких, иногда многих реакций, так что полный механизм синтеза это, в общем случае, значительное число стадий, параллельных каналов и реакций. Известно более 100 «основных» химических реакций образования и разложения озона в газовой среде, согласующихся с диссоциативным механизмом. Кроме того, выдвигаются гипотезы об образовании озона в газовой среде и по другим механизмам, в частности, через возбужденные состояния молекулярного кислорода  $O_2$ , распад комплексов  $O_6$ , а также по различным ионным механизмам. Такие механизмы синтеза озона вполне вероятны. Более того, они, безусловно, играют определенную роль в некоторых реальных процессах. Однако вклад указанных реакций в основной диссоциативный механизм синтеза озона (в практически реализованных технологических процессах), как считается, незначителен. Здесь следует понимать, что в окончательном виде механизм синтеза озона проанализировать практически невозможно, и не только из-за его сложности, а, в первую очередь, из-за невозможности учета всего многообразия влияющих факторов. Каждый раз, из-за неповторяемости условий, приходится иметь дело фактически с новой формой электрического разряда, в результате обычно применимы лишь некоторые частные обобщения.

Условно группа реакций, приводящих к синтезу озона по диссоциативному механизму (без учета возможных энергетических цепей), следующая:

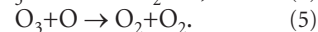
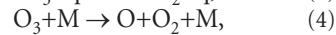
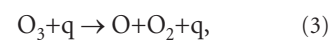


где  $q$  — частица высокой энергии, например электрон, фотон, возбужденный атом или молекула буферного газа, примеси и т. д.,  $M$  — любая частица, например атом или мо-

лекула кислорода, молекула озона, атом или молекула примеси, диэлектрического слоя и т. д.

«Тройное» столкновение (2) необходимо, поскольку необходимо отвести избыток энергии (реакция собственно образования озона экзотермическая, то есть идет с выделением тепла). В целом же синтез озона — процесс эндотермический. Для его осуществления требуются затраты внешней энергии, которая расходуется, в том числе, и на диссоциацию кислорода.

Во всех источниках синтеза озона существует также группа реакций, в результате которых озон разлагается. Группа реакций разложения озона может быть обозначена в виде:



Образование озона возможно во всех известных формах электрического разряда в среде, содержащей кислород. При этом диссоциация молекул кислорода в разрядах в газовой среде в основном осуществляется за счет столкновений молекул с ускоренными в электрическом поле электронами (диссоциация электронным ударом). Дополнительными факторами могут быть ультрафиолетовое излучение самого разряда и столкновения молекул кислорода с возбужденными атомами или молекулами, в том числе с атомами или молекулами примесей.

Наиболее экономичны для электросинтеза озона с точки зрения затрат энергии, по видимому, кистевой (с «острия») и барьерный (тихий) разряды в потоке газа, содержащего кислород. Некоторые исследователи считают их по существу коронными. Однако это, безусловно, различные формы электрического разряда. Часто коронным называют именно кистевой разряд (рис. 1).

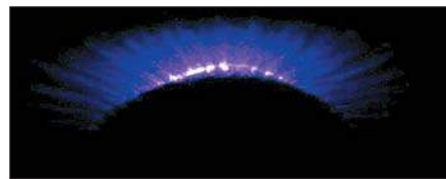


Рис. 1. Фотоструктура коронного разряда в газе

В кистевых разрядах технологически сложно получить озон высоких концентраций из-за малого реализуемого относительного объема  $\Lambda$  зоны ионизации:

$$\Lambda = V_{II} / V_p, \quad (6)$$

где  $V_{II}$  — часть объема реактора, занятого плазмой разряда,  $V_p$  — общий объем реактора. Поэтому генераторы озона на кистевом разряде ограниченно применяются, в первую очередь, в схемах очистки и обеззараживания воздуха и технологических газов, где не

нужен озон высоких концентраций. Иногда высказывается ошибочное мнение, что энергозатраты на синтез озона в кистевом (коронном) и барьерном разрядах сравнимы, и делается вывод о сравнимой эффективности этих разрядов для синтеза озона (или даже большей эффективности коронного разряда). При этом для оценки используют фактор удельных энергозатрат  $W$  (энергозатраты, отнесенные к единице массы полученного озона, кВт·ч/кг( $O_3$ )). Такое упрощенное сравнение, когда получают озон разных концентраций, неправомерно. В этом случае следует использовать для оценок нормированный фактор удельных энергозатрат  $W'$ :

$$W' = W (1\%) / [O_3], \quad (7)$$

где  $[O_3]$  — концентрация озона (%). Безусловно, коронный разряд (любой разновидности: постоянного или переменного тока, импульсный) для синтеза озона менее эффективен, чем барьерный.

В промышленных генераторах озона реализуется, как правило, барьерный разряд в объеме или поверхностный (скользящий) барьерный разряд.

Барьерный разряд — это особая форма электрического разряда, возникающего в среде между электродами реактора, разделенными диэлектрическим слоем (барьером) и разрядным промежутком, заполняемым частицами среды, если к электродам приложена разность потенциалов достаточной (для возникновения разряда) величины. Ток разряда ограничивается диэлектрическим слоем. Диэлектрический слой стабилизирует ток разряда генератора озона и придает барьерному разряду в объеме реактора равномерный характер. Как показали исследования, диэлектрический слой играет важную роль в процессе электросинтеза озона, и его свойства определяют в целом качество, надежность и производительность генератора. На рис. 2 приведены основные схемы конструкций генераторов озона. Поток частиц среды ( $v$ ) проходит через разрядный промежуток 4 между электродами 1 и 2. Наличие диэлектрического слоя 3 обуславливает применение для электропитания генератора озона источника переменного (или импульсного) тока. Электроды 1 и 2 могут иметь плоскую (рис. 2а–в) и цилиндрическую (рис. 2г) форму. При этом диэлектрический слой 3 покрывает один (рис. 2б) или оба электрода 1 и 2 (рис. 2а, г), либо разделяет разрядный промежуток на две части при выполнении в виде самостоятельного элемента (рис. 2в). В генераторе озона скользящего разряда (рис. 2д) сплошной электрод отделен от секционированного электрода диэлектрическим слоем. Как таковой разрядный промежуток в нем явно отсутствует. Озон образуется в разряде на поверхности диэлектрического слоя в потоке частиц среды, проходящем над секционированным электродом.

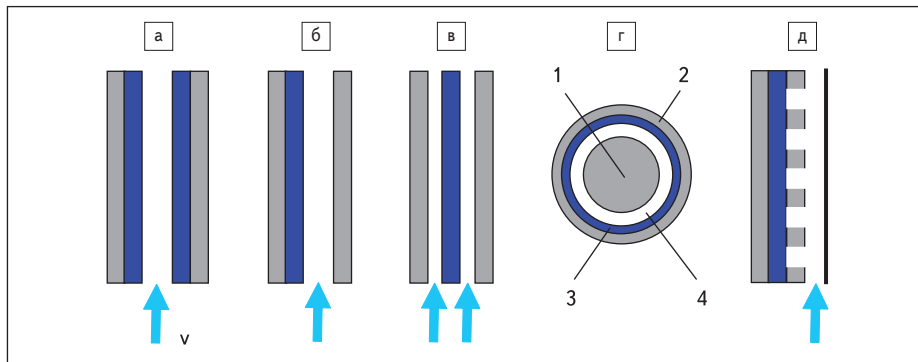


Рис. 2. Схемы конструкций генераторов озона барьерного разряда

Изобретение первых конструкций генераторов озона связано с именами Е. Сименса (E. Siemens, 1857 г.) и Н. Тесла (N. Tesla, 1896 г.). В 1897 г. Е. Сименс разработал конструкцию, и идеи, заложенные в ней, предвосхитили все последующие, что были реализованы при дальнейших попытках модернизации генераторов барьерного разряда в объеме для электросинтеза озона, вплоть до наших дней. Генераторы озона с одним диэлектрическим слоем предложил Е. Фроlich (E. Frolich, 1891 г.). Цилиндрические (трубчатые) генераторы с одним диэлектрическим слоем, называемые также генераторами Велсбаха (H. Welsbach), в настоящее время являются самой применяемой конструкцией мощных высокопроизводительных генераторов для электросинтеза озона. Генераторы Велсбаха, как правило, выполняются в виде герметичных резервуаров цилиндрической формы (рис. 3) и имеют «сотовую» структуру. Заземленными («низковольтными») электродами являются металлические трубки, омываемые охлаждающей водой, а «высоковольтными» — стеклянные трубки меньшего диаметра, на внутреннюю поверхность которых нанесен слой графита или алюминия. Стеклянные трубки имеют меньший наружный диаметр и размещаются внутри металлических трубок, при этом образуется равномерный зазор — разрядный промежуток. При прохождении через него кислородсодержащего газа и подаче на электроды «высокого» переменного напряжения в разрядном промежутке возни-



Рис. 3. Внешний вид конструкции генератора озона Велсбаха



Рис. 4. Конструкция генератора озона Велсбаха

кает разряд и образуется озон. Металлические и стеклянные трубки объединяются в резервуаре (корпусе) параллельно потоку газа в комплект заданной производительности (рис. 4). Число параллельных трубок в комплекте мощного высокопроизводительного генератора озона может быть значительным (до 1000 шт.). Именно такую конструкцию имеют генераторы известных зарубежных и отечественных фирм (Ozonia, Trailigaz, Degremont, Osmonics, Fuji, «Курганхиммаш», «Озонит»). В принципе, конструкцию Велсбаха нельзя признать удачной. Диэлектрический слой в ней охлаждается только потоком газа. Как будет показано далее, именно диэлектрический слой необходимо охлаждать наиболее интенсивно. Широкое применение генераторов Велсбаха обусловлено, в первую очередь, технологичностью конструкции. В этой связи интересна разработка фирмы Fuji. Это также цилиндрический генератор Велсбаха с одним диэлектрическим слоем (свинцовое стекло). Однако этот слой в генераторе Fuji наносится на внутреннюю поверхность металлических трубок. Условия охлаждения диэлектрического слоя при этом улучшаются, характеристики его стабилизируются. В результате достигается существенное повышение производительности, естественно, при определенном ухудшении технологичности и ремонтпригодности конструкции. Конструкцию генератора озона

с плоскими (пластинчатыми) электродами предложил А. Востмаер (A. Vostmaer, 1916 г.). Для работы генераторов озона барьерного разряда в объеме различие в форме электродов (цилиндрические они или плоские) не принципиально.

При синтезе озона в промышленных условиях применяют генераторы с разрядными промежутками 0,1–4,0 мм, диэлектрическими слоями толщиной 0,2–3,0 мм (с относительной диэлектрической проницаемостью 5–50). В качестве материалов для диэлектрических слоев наиболее часто используются различные типы стекол и стеклоэмалей, реже — ситаллов, керамики, слоистых пластиков и пластмасс. Материалами для электродов служат нержавеющая сталь, алюминий или титан и их сплавы. Напряжение электропитания генераторов озона составляет 1–30 кВ (питание осуществляется через согласующий и развязывающий трансформатор), а частота — 0,05–20 кГц. Давление кислородсодержащего газа может быть 0,02–0,2 МПа, а максимальная скорость потока достигать 200 м/с. Это существенные условия, из которых следует, что барьерный разряд осуществляется в потоке газа при относительно высоких давлениях и сравнительно низких скоростях. Свойства кислородсодержащего газа, таким образом, можно считать близкими к свойствам идеального газа. Потоки газа являются ламинарными (малые числа Рейнольдса). Выполняются условия несжимаемости газа и теорема о неразрывности струи. К потокам кислородсодержащего газа применимо уравнение Бернулли. Рабочие частоты промышленных генераторов озона находятся в диапазоне, в котором пробивное напряжение газа практически не зависит от частоты.

Рассматривая конструкции барьерных генераторов озона, можно отметить, что они представляют собой электрический прибор, конструктивно подобный многослойному конденсатору, имеющему два или более последовательно соединенных диэлектрических слоя (барьеры и разрядный промежуток) с различной диэлектрической проницаемостью. Еще в первых электрических теориях Е. Варбурга (E. Warburg, 1903 г.), А. Варгенберга (A. Wartenberg, 1908 г.), Г. Лехнера (G. Lechner, 1915 г.), а также в более поздних Т. Мэнли (T. Manley, 1943 г.), Е. Брине (E. Briner, 1953 г.), генератор озона рассматривался как нелинейная система из двух или трех последовательно включенных конденсаторов. Из современных представлений наиболее известной является электрическая теория, которую развил Ю. Филиппов [1]. Она основывается на компонентной (эквивалентная схема) и графической (вольтамперная характеристика) моделях генератора озона барьерного разряда в объеме.

Эквивалентная схема (рис. 5) генератора озона по Филиппову включает емкости барьера С1 и разрядного промежутка С2, а также источник Е2 постоянной идеальной ЭДС.

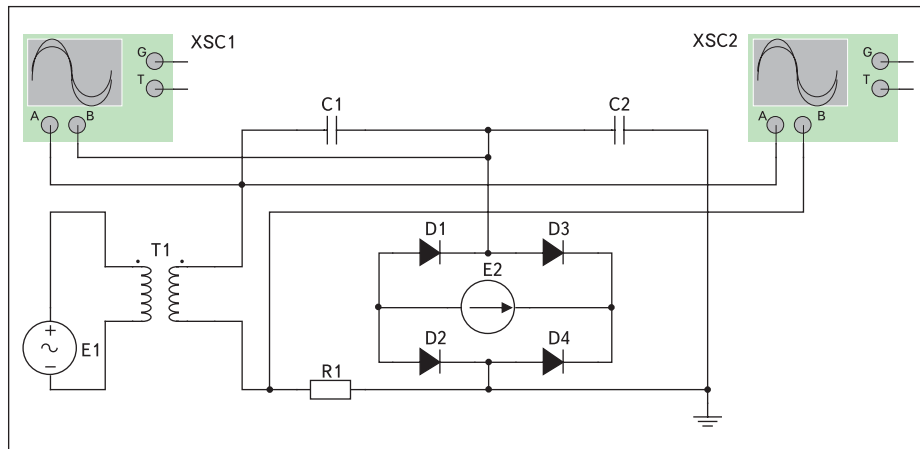


Рис. 5. Эквивалентная схема генератора озона барьерного разряда

Источник E2 в эквивалентной схеме шунтирует емкость C2 разрядного промежутка. Его наличие отражает постоянство напряжения на разрядном промежутке при горении разряда, а также потребление активной мощности в горящем разряде. Диоды D1–D4 введены для обеспечения постоянства структуры эквивалентной схемы при смене знака питающего напряжения в отрицательном полупериоде (в эквивалентной схеме Филиппова отсутствуют). Резистор R1 — измерительный.

Вольт-амперная характеристика генератора озона барьерного разряда в объеме по Филиппову (рис. 6) представляет собой зависимость среднего тока через генератор озона  $I_{CP}$  от действующего значения напряжения на его электродах  $U_{PЭ}$  ( $I_{CP} = F_1(U_{PЭ})$ ), где  $F_1$  — знак функции). Выбор величин объясняется относительно простым видом характеристики, удобством расчетов и измерений. Вольт-амперная характеристика  $I_{CP} = F_1(U_{PЭ})$  выходит из начала координат и состоит из двух пересекающихся прямых, имеющих различный наклон (для режимов отсутствия и горения разряда).

Эквивалентная схема и вольт-амперная характеристика генератора озона скользящего разряда могут быть представлены аналогич-

ным образом. Однако смысл емкостей C1 и C2 в этом случае иной. При возникновении разряда в генераторе озона скользящего разряда изменяется эквивалентная емкость за счет «увеличения» площади электродов. Действительно, занятую разрядом поверхность диэлектрического слоя можно представить как своего рода продолжение поверхности секционированного электрода.

Важно отметить, что реальная вольт-амперная характеристика, конечно же, является нелинейной, однако достаточно точно аппроксимируется двумя прямыми линиями, что и обеспечивает удобство анализа и расчетов. Далее, электрическая теория Филиппова (как, впрочем, и более ранние теории) разработана для частного случая питания генератора от источника идеальной синусоидальной ЭДС. В настоящее время возможно создание источников электропитания генераторов озона в виде источников тока, в частности, с прямоугольной формой импульсов тока, а также источников ЭДС с прямоугольной или иной формой импульсов напряжения.

При питании генератора озона от источника синусоидальной ЭДС ток  $i$  через генератор (при горящем разряде) имеет сложный гармонический состав. Усредненная кривая мгновенного значения тока  $i$  содержит разрывы (рис. 7) в моменты возникновения разряда. Разряд на периоде питающего напря-

жения и дважды возникает и прекращается. Существование разряда возможно, если рабочее напряжение  $U_{PЭ}$  на озонаторе превышает некоторое минимальное напряжение  $U_{PЭ}^*$ , которое связано с напряжением горения  $U_{ГЭ}$  ( $U_{ГЭ} = E_2/2^{1/2}$ ) соотношением:

$$U_{PЭ}^* = U_{ГЭ}(C_1 + C_2)/C_1, \quad (8)$$

где  $C_1, C_2$  — значения величин емкостей барьера и разрядного промежутка соответственно. Действительно, до возникновения разряда напряжение питания  $U_{PЭ}$  распределяется между емкостями барьера C1 и разрядного промежутка C2 обратно пропорционально величинам емкостей. То есть выполняются очевидные соотношения:

$$U_{C1} \times C_1 = U_{C2} \times C_2, \quad (9)$$

$$U_{PЭ} = U_{C1} + U_{C2}, \quad (10)$$

где  $U_{C1}, U_{C2}$  — эффективные значения напряжений на емкостях барьера и разрядного промежутка. Подобные соотношения (9), (10) могут быть записаны и для мгновенных значений напряжений  $u, u_{C1}$  и  $u_{C2}$ . Падение напряжения на емкости барьера  $U_{C1}$  и обуславливает возможность существования разряда только при напряжении  $U_{PЭ}$ , превышающем  $U_{PЭ}^*$ . Действующее напряжение  $U_{PЭ}^*$  называют критическим напряжением  $U_{КЭ}$ . Мгновенные напряжения  $u_{C1}$  и  $u_{C2}$  на емкостях C1 и C2 до возникновения разряда имеют синусоидальную форму и одинаковую фазу, совпадающую с фазой питающего напряжения  $u$ . Мгновенный ток  $i$  через генератор озона также имеет синусоидальную форму и опережает по фазе напряжения  $u, u_{C1}, u_{C2}$  на угол  $\pi/2$ . Генератор озона до возникновения разряда не потребляет активной мощности (коэффициент мощности  $\phi$  равен нулю). При возникновении разряда кривые мгновенных напряжений  $u_{C1}$  и  $u_{C2}$  искажаются (рис. 8), а их фазы становятся различными. Мгновенное напряжение  $u_{C1}$  на емкости барьера начинает отставать по фазе от мгновенного питающего напряжения  $u$ , а мгновенное напряжение  $u_{C2}$  на емкости промежутка опережает по фазе мгновенное питающее напряжение  $u$ . При дальнейшем увеличении напряжения

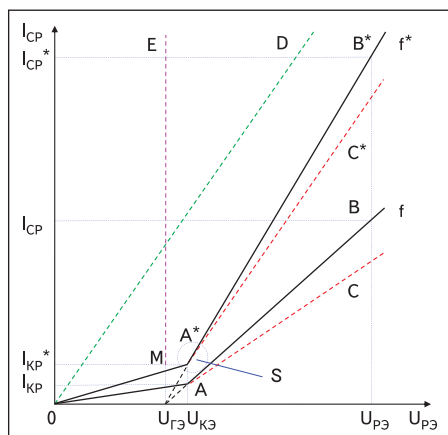


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика генератора озона

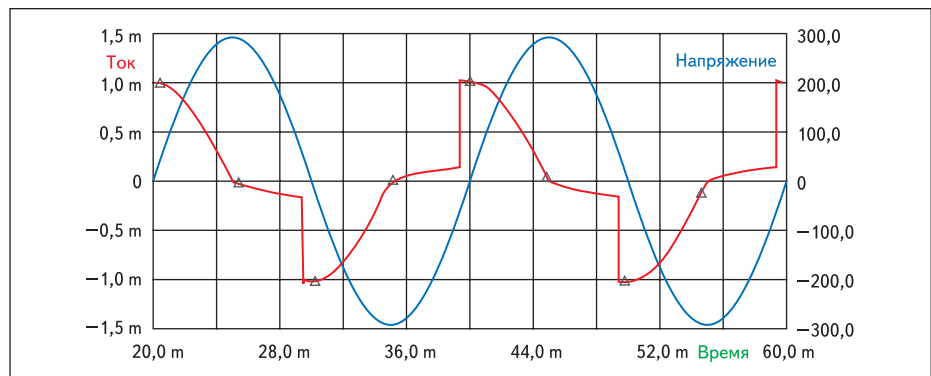


Рис. 7. Усредненные кривые мгновенного напряжения и тока через генератор озона

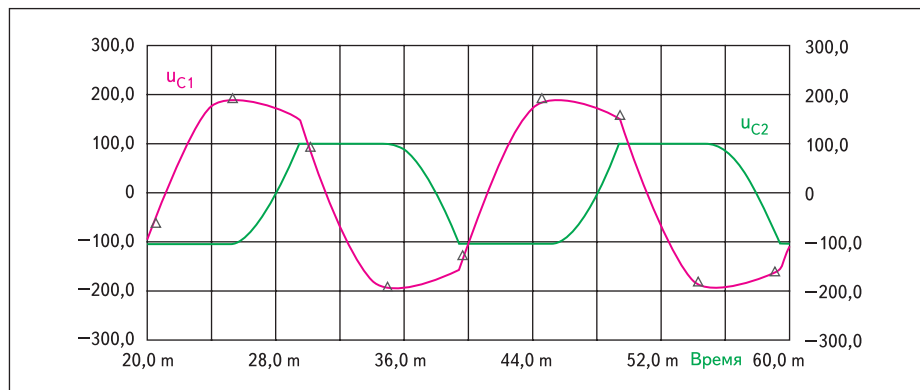


Рис. 8. Кривые мгновенных напряжений на емкостях барьера и разрядного промежутка

$U_{PЭ}$  интервал горения разряда увеличивается. В пределе указанный интервал стремится к  $\pi$  или, что то же самое, к половине периода питающего напряжения. Таким образом, в совокупности разряд может гореть практически в течение всего периода питающего напряжения. Интересно, что этот очевидный факт иногда отражается неверно [2]. Прекращение разряда происходит всегда в момент достижения максимума мгновенного питающего напряжения и.

При горении разряда генератор озона потребляет активную мощность  $P$ . Формула для расчета активной мощности (питание генератора от источника синусоидального напряжения) была получена эмпирическим путем еще Т. Мэнли и носит его имя. Формула Мэнли через действующие значения питающего напряжения и напряжения горения выражается в следующем виде:

$$P = 8f \times C_1 \times U_{ГЭ} (U_{PЭ} - U_{ГЭ} (1 + C_2/C_1)), \quad (11)$$

где  $f$  — частота питающего напряжения.

Активная мощность разряда является важнейшей его характеристикой, так как именно она определяет химическое действие разряда и выход озона. Из (11) следует, что активную мощность в разряде можно линейно увеличивать путем увеличения питающего напряжения и частоты. Реально имеет место отклонение от линейности. Активная мощность зависит также от напряжения горения, емкости барьера и отношения емкости разрядного промежутка к емкости барьера.

Активная мощность разряда может быть определена и из вольт-амперной характеристики генератора озона:

$$P = 2^{1/2} U_{ГЭ} (I_{CP} - I_{KP}), \quad (12)$$

где  $I_{KP}$  — средний (критический) ток через генератор при напряжении питания, равном критическому напряжению  $U_{КЭ}$ . Критический ток соответствует среднему току через генератор озона, при котором происходит излом его вольт-амперной характеристики. Физический смысл критического тока следующий. Он равен току, текущему через генератор озона

в момент, когда при незначительном повышении питающего напряжения возникает разряд (если при более низком напряжении он отсутствовал), либо, наоборот, когда при незначительном снижении питающего напряжения разряд прекращается (если при более высоком напряжении он существовал).

Для качественного исследования электрических процессов в генераторах озона, в том числе и для оценки их мощности, часто используют метод фазовых траекторий (или фазовой плоскости). Наиболее известны фазовые траектории («динамическая характеристика») «заряд–напряжение» ( $q = F_2(u)$ ), которые получают путем осциллографирования мгновенного напряжения на дополнительном измерительном конденсаторе, включаемом в цепь последовательно с генератором озона. При этом развертывающим напряжением является мгновенное питающее напряжение  $u$  системы «измерительный конденсатор – генератор озона». Именно вид вольт-кулоновских фигур Лиссажу (рис. 9) позволил Т. Мэнли сделать вывод о постоянстве напряжения на разрядном промежутке при горении разряда. Фазовые траектории «заряд–напряжение» (фазовый портрет) представляют собой параллелограммы, боковые стороны которых пересекают ось напряжений  $u$  в точках  $\pm 2^{1/2} U_{ГЭ}$ . Последнее объясняется тем, что нулевой мгновенный заряд  $q$  для измерительного конденсатора, вполне очевидно, имеет место в моменты вре-

мени, когда мгновенное питающее напряжение равно  $2^{1/2} U_{ГЭ}$ . В литературе (в частности, в [1–3]) фазовым траекториям «заряд–напряжение» придается большее значение, и из их вида делаются, в том числе, и неправильные выводы, например об «адекватности» площади параллелограмма активной мощности озонатора, зависимости наклона сторон от величин общей и (или) барьерной емкости генератора озона. При этом считается абсолютно естественным даже не упоминать об используемой измерительной схеме, параметрах генератора озона, абсолютных величинах, соотношениях емкостей, отношении усиления каналов измерительного осциллографа и т. д. Следует заметить, что измерительный конденсатор изменяет электрический режим генератора озона, и его величина также влияет на «наклон» сторон параллелограмма (если имеет смысл, в принципе, о них говорить). Искажающее влияние измерительного конденсатора можно уменьшить (считаем, что мы делаем все правильно), если его емкость будет значительно превышать характеристические емкости генератора озона (общую емкость, барьерную, емкость разрядного промежутка). В пределе, для случая бесконечно большой емкости измерительного конденсатора можно говорить об «истинной» фазовой траектории в форме зависимости заряда  $q$  на барьерной емкости  $C_1$  от мгновенного значения питающего напряжения  $u$ . При равном усилении каналов (этот момент вообще не уточняется) осциллографа боковые стороны «истинного» параллелограмма всегда будут иметь наклон по отношению к оси напряжений  $u$ , равный  $\pi/4$ , и никак не зависят от величин емкостей генератора озона (сигнал развертывает сам себя). Если амплитуда питающего напряжения величина постоянная, то при равном соотношении емкостей  $C_1$  и  $C_2$ , независимо от их абсолютных величин, параллелограмм имеет одинаковый вид, сохраняет площадь и наклон боковых сторон (чего нельзя сказать о мощности). Наклон верхней и нижней сторон параллелограмма также определяется соотношением емкостей  $C_1$  и  $C_2$  и является постоянным, если это отношение неизменно. При прочих равных условиях отсутствует зависимость вида, пло-

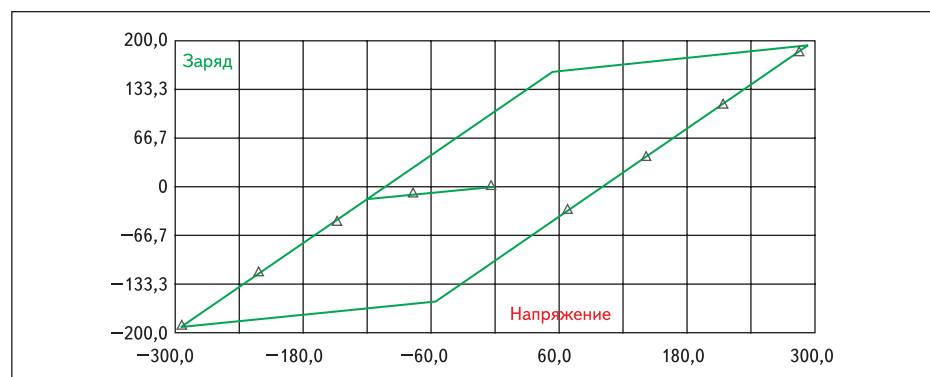


Рис. 9. Фазовая траектория «заряд–напряжение генератора озона»

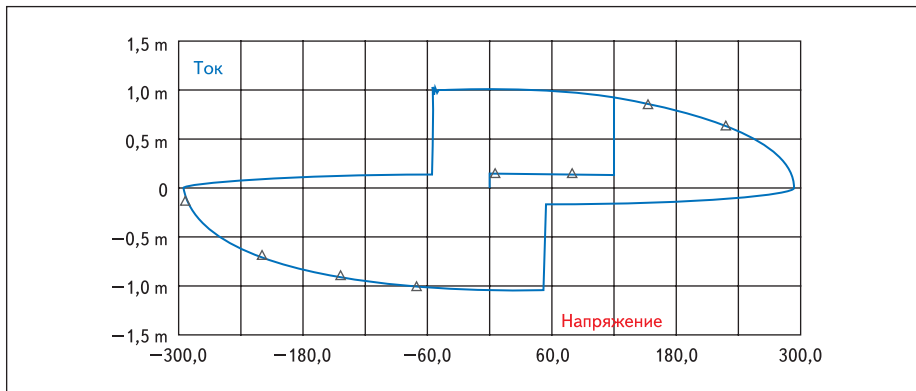


Рис. 10. Фазовая траектория «ток — напряжение генератора озона»

шадя и наклона сторон параллелограмма от частоты (что совершенно нельзя отнести к активной мощности). Поэтому, если оценивать активную мощность генератора [4] используя вольт-кулоновские характеристики, можно получить абсолютно «неадекватные» данные. Таким образом, фазовые траектории «заряд–напряжение» (вольт-кулоновские характеристики) несут, как уже сказано ранее, информацию только о постоянстве напряжения на разрядном промежутке при горении разряда «идеального» генератора озона (что вполне объяснимо), для чего они и были применены Т. Мэнли. Причем ширина параллелограмма оценивается именно в направлении оси мгновенных питающих напряжений  $u$  (и никак иначе [2]). Она всегда равна  $2(2^{1/2}U_{ГЭ})$ .

Фазовые траектории «ток–напряжение» (зависимости мгновенного значения тока генератора от мгновенного питающего напряжения  $I = F_3(u)$ ), также используемые для анализа электрических процессов в генераторах озона, более информативны и позволяют корректнее оценить общие свойства генераторов, возможность возникновения таких явлений, как автоколебания (например, при напряжениях, соответствующих излому вольт-амперных характеристик), скачки при изменении параметров и начальных условий в широких пределах (рис. 10). Используя их, можно производить оценку и сравнение режимов генераторов озона, в том числе и по мощности.

При проектировании источников питания генераторов озона важно также знать отношение активной мощности к полной (вольт-амперной) мощности, потребляемой генератором в различных режимах его работы, то есть коэффициент мощности  $\phi$  и его зависимости от различных факторов. Установление этих зависимостей позволяет находить сочетания параметров, которые соответствуют наиболее эффективному использованию подводимой к генератору озона мощности. Загрузка элементов источника питания, в частности высоковольтного трансформатора, реактивной мощностью снижает КПД установок электросинтеза озона и приводит к росту их материалоемкости. Для источника питания генератор озона пред-

ставляет собой емкостную нагрузку с максимальным коэффициентом мощности (в практически реализуемых системах) 0,3–0,7. Коэффициент мощности  $\phi$  зависит от режима работы генератора и от его параметров и конструкции. Точнее, имеют место зависимости  $\phi$  от отношения напряжения горения к рабочему напряжению ( $U_{ГЭ}/U_{РЭ}$ ) и отношения емкостей разрядного промежутка и барьера ( $C_2/C_1$ ). Если выразить коэффициент мощности как отношение активной мощности к полной мощности генератора следующим образом:

$$\phi = P (2^{1/2} U_{РЭ} \times I_{СР})^{-1}, \quad (13)$$

то можно путем преобразований получить приближенное выражение для  $\phi$  вида:

$$\phi = U_{ГЭ} \times U_{РЭ}^{-1} - C_2 \times C_1^{-1} U_{ГЭ}^2 (U_{РЭ}^2 - U_{ГЭ} \times U_{РЭ})^{-1}, \quad (14)$$

или

$$\phi = U_{ГЭ} \times U_{РЭ}^{-1} (1 - C_2 \times C_1^{-1} \times U_{ГЭ} (U_{РЭ} - U_{ГЭ})^{-1}). \quad (15)$$

Анализ последнего выражения показывает, что  $\phi$  уменьшается с ростом отношения  $C_2/C_1$ . Из вида зависимости  $\phi$  от отношения  $C_2/C_1$  следуют важные практические выводы. В частности, переход на конструкции генераторов озона с малыми разрядными промежутками должен сопровождаться применением диэлектрических слоев с большей диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . Зависимость  $\phi$  от отношения  $U_{ГЭ}/U_{РЭ}$  имеет экстремальный вид. Как уже отмечалось выше, при рабочих напряжениях  $U_{РЭ} < U_{КЭ}$  коэффициент мощности равен нулю. Представив общий коэффициент мощности в виде произведения коэффициента сдвига  $\phi_C$  на коэффициент искажения  $\phi_I$ :

$$\phi = \phi_C \times \phi_I, \quad (16)$$

можно определить следующее. Коэффициент мощности  $\phi$  при возникновении разряда ( $U_{РЭ} > U_{КЭ}$ ) сначала достаточно быстро возрастает от нуля до максимального значения, за счет роста  $\phi_I$ , а затем монотонно

уменьшается, за счет уменьшения  $\phi_C$ . В пределе для больших рабочих напряжений  $U_{РЭ}$  коэффициент мощности  $\phi$  стремится к нулю. Для заданного отношения  $C_2/C_1$  максимальный коэффициент мощности  $\phi$  имеет место при:

$$U_{ГЭ} \times U_{РЭ}^{-1} = 1 - (1 - (1 + C_2 \times C_1^{-1})^{-1})^{1/2}. \quad (17)$$

При постоянном напряжении (режим стабилизации напряжения) коэффициент мощности  $\phi$  генератора озона не зависит от частоты  $f$  питающего напряжения. При постоянной силе тока (режим стабилизации тока) коэффициент мощности  $\phi$  зависит от частоты неоднозначно и может как возрастать, так и уменьшаться с ростом частоты  $f$  питающего напряжения (для различных сочетаний параметров и режимов).

На типовой вольт-амперной характеристике генератора озона отрезок ОА соответствует режиму, когда разряд отсутствует, а отрезок АВ относится к режиму горения разряда. Вольт-амперная характеристика дана для частоты  $f$  питающего напряжения. Отрезок ОД представляет собой зависимость среднего тока от действующего значения напряжения (вольт-амперная характеристика) для линейного конденсатора с емкостью, равной величине барьерной емкости  $C_1$ . Теоретическая (расчетная) вольт-амперная характеристика на участке горения разряда должна была бы совпадать с отрезком АС, параллельным отрезку ОД. Однако реальная (экспериментальная) вольт-амперная характеристика, как видно, имеет большую крутизну  $s (s = dI_{СР}/dU_{РЭ})$ . В [1] это объясняется изменением состава газа при электросинтезе (возрастанием концентрации озона, то есть ростом «электроотрицательности» газа и его электрической прочности). Однако такое объяснение является неправильным. Для исследуемых генераторов озона указанный факт имел бы место, даже если бы разряд осуществлялся при неизменном составе газа, например в инертном газе. Изменение состава газа и сопутствующие изменения «электроотрицательности» и электрической прочности при образовании озона для кислородсодержащего газа действительно имеют место. Но они влияют на вольт-амперную характеристику прямо противоположным образом. То есть экспериментальная характеристика в этом случае должна была бы иметь меньшую крутизну  $s$ , чем расчетная. Область S соответствует участку, где вольт-амперная характеристика искажается (является неопределенной). В области S крутизна  $s$  имеет отрицательное значение (S-образность формы вольт-амперной характеристики), что особенно выражено для генераторов с относительно большими разрядными промежутками. В реальных системах S-образность может приводить к автоколебаниям при переходе к режиму горения (или погасания) разряда. Искажение вольт-амперной характеристики в области излома объяс-

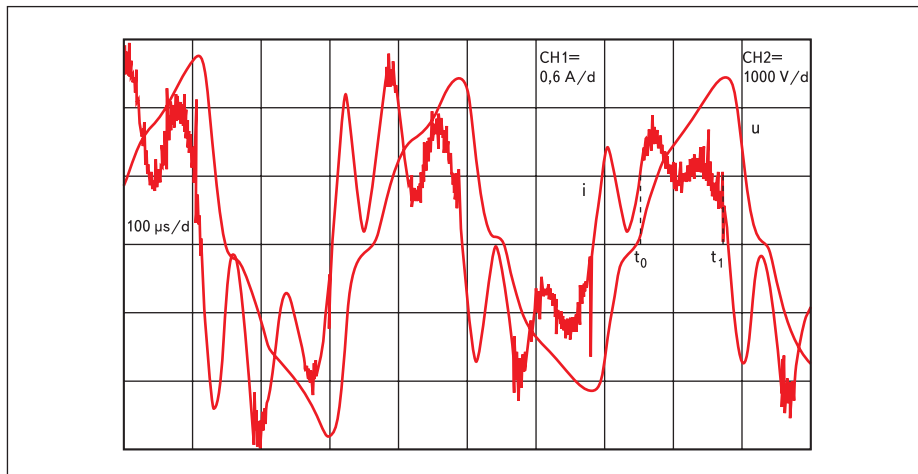


Рис. 11. Осциллограммы мгновенного напряжения и тока промышленного генератора озона

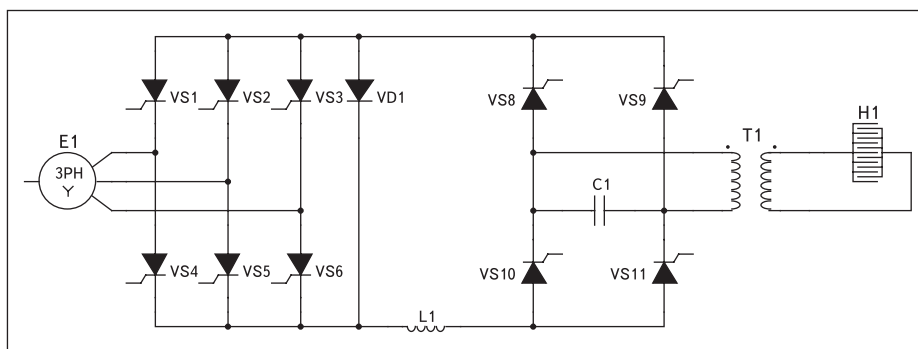


Рис. 12. Схема преобразователя частоты на основе инвертора тока

няется реальными свойствами разряда (для поддержания плазмы газового разряда всегда необходима меньшая энергия, чем для ее создания, что и обуславливает неопределенность) и неполным заполнением рабочего объема генератора озона плазмой разряда (неодновременностью заполнения разрядом поверхностей электродов) при напряжениях, незначительно превышающих критическое напряжение  $U_{кэ}$ . Для генераторов озона скользящего разряда область S, как правило, является более выраженной. Отрезок ME представляет собой зависимость падения напряжения на разрядном промежутке от тока. Считается, что после возникновения разряда напряжение на разрядном промежутке (напряжение горения) остается постоянным и не зависит от силы тока. Этот факт имеет особое важное значение для электрической теории генераторов озона. В реальных условиях напряжение горения, конечно же, не остается строго постоянным.

Различные параметры (факторы) разряда по-разному влияют на участки вольт-амперной характеристики генератора озона. С ростом величины разрядного промежутка крутизна вольт-амперной характеристики на отрезке OA уменьшается, так как уменьшается общая емкость генератора. Отрезок AB должен сдвигаться параллельно вдоль оси напряжений в сторону больших напряжений по

причине возрастания напряжения горения. Крутизна характеристики на отрезке AB остается постоянной. С возрастанием давления газа крутизна на отрезке OA не изменяется. При напряжениях выше критического с ростом давления отрезок AB сдвигается параллельно в сторону больших напряжений также из-за возрастания напряжения горения. Аналогично вольт-амперная характеристика изменяется с ростом концентрации озона (увеличение «электроотрицательности» газа). Добавки инертных газов наоборот снижают электрическую прочность газовых смесей и, следовательно, напряжение горения. В результате отрезок AB вольт-амперной характеристики должен сдвигаться параллельно вдоль оси напряжений в сторону меньших напряжений.

Вольт-амперная характеристика для частоты  $f^*$  ( $f^* > f$ ) питающего напряжения состоит из отрезков OA\* и A\*B\*. Характеристика имеет большую крутизну s, чем характеристика для частоты f на обоих участках. Следует отметить некоторые важные особенности изменения вольт-амперных характеристик при изменении частоты f питающего напряжения. С ростом частоты f для реальных генераторов озона выполняются следующие условия:

$$I_{CP}^* < I_{CP} f^{-1} f^* \text{ при } U_{pэ} = \text{const}, \quad (18)$$

$$P(f^*) < P(f) f^{-1} f^* \text{ при } U_{pэ} = \text{const}, \quad (19)$$

$$P(f^*) < P(f) \text{ при } I_{CP} = \text{const}. \quad (20)$$

Таким образом, имеет место отклонение от формулы Мэнли, о котором уже упоминалось ранее. Еще одна особенность вольт-амперных характеристик состоит в следующем. С увеличением рабочей частоты f расхождение между экспериментальной и расчетной вольт-амперной характеристиками уменьшается. Последнее условие (20) следует из (12) и объясняется возрастанием  $I_{CP}$  с ростом частоты f.

Рассмотренные особенности объясняются спецификой барьерного разряда в генераторах озона и, в первую очередь, «неидеальностью» свойств применяемых диэлектрических слоев. Приведенные модели, характеристики, осциллограммы, зависимости являются в принципе упрощенными и, своего рода, «интегральными» (или усредненными). На самом деле барьерный разряд имеет сложную пространственно-временную структуру на микро- и макроуровне. Он существует в форме единичных микроразрядов, разделенных в пространстве объема реактора и во времени. Отдельные микроразряды образуют серии микроразрядов. При этом на периоде питающего напряжения, в зависимости от условий, может быть несколько единиц или десятков серий микроразрядов. Длительность одного микроразряда (единицы, десятки наносекунд) на 1–2 порядка меньше длительности серии и на 5–6 порядка меньше временного интервала между сериями микроразрядов и периода питающего напряжения. При больших объемах реактора (или, например, большом числе параллельных, последовательных трубок) возможно практически одновременное возникновение серий в разных частях объема реактора (в разных трубках). Число микроразрядов в серии для заданного режима работы практически постоянно, число серий микроразрядов на периоде зависит от амплитуды, а частота серий зависит от амплитуды и частоты питающего напряжения. Дискретностью барьерного разряда объясняется, в частности, нечеткость (размытость) боковых сторон на экспериментальных осциллограммах фазовых траекторий (параллелограмма) заряд–напряжение  $q = F_2(u)$ . При горении разряда на реальных осциллограммах мгновенных токов i генератора озона имеются характерные «всплески», обусловленные дискретностью. На рис. 11, в качестве примера, приведены осциллограммы мгновенного тока i и напряжения u промышленного генератора озона П-31 (ОАО «Курганхиммаш») при питании его от преобразователя частоты типа ТСПЧ-10-0,8-1,0 (ОАО «ЭЛСИ») на основе классического инвертора тока (рис. 12). Генератор П-31 представляет собой генератор Велсбаха традиционной конструкции с одним диэлектрическим слоем и содержит 31 трубку-электрод из стекла с внутренним напылением алюминия длиной 1200 мм, наружным диаметром 41,25 мм и толщиной стенки 1,6 мм [5]. Выходной мгновенный ток преобразователя частоты на основе инвертора

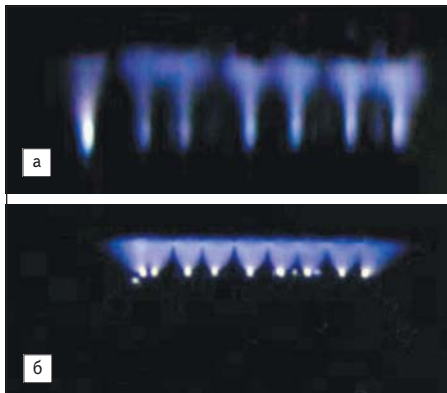


Рис. 13. Фотоструктура барьерного разряда

тока имеет форму близкую к прямоугольной. Однако, как видно из осциллограмм, мгновенный ток  $i$  через генератор озона Н1 не прямоуголен, а представляет собой «наложение» на прямоугольник выходного тока преобразователя некоторой переменной составляющей более высокой частоты. Подобная форма мгновенного тока  $i$  обусловлена искажающим влиянием электрических параметров согласующего высоковольтного трансформатора Т1 и коммутирующей емкости С1, которая является необходимым элементом классического инвертора тока. В принципе, искажение формы тока можно было бы считать недостатком технической реализации, вызванным естественным компромиссом между необходимыми требованиями к установке и возможностями их практического достижения. Однако установка с преобразователем частоты на основе классического инвертора тока имела достаточно высокие технические показатели. Этого следовало бы ожидать, если питание генератора озона осуществлялось от источника с характеристикой «идеального» (или близкого к идеальному) источника тока. Но классический инвертор тока при наличии коммутирующей емкости С1 таким источником не является. Исследования установки были проведены также фирмой Trailgaz. Были сделаны выводы о снижении температуры газа при заданном способе питания генератора озона. Причина не была установлена [6]. Фактически же это объясняется улучшением условий работы диэлектрического слоя, в частности, уменьшением диэлектрических потерь, разогрева слоя и влияния температуры на диэлектрическую проницаемость. Действительно, для используемого типа диэлектрического слоя режим работы относится к участку резкого спада зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\sigma$  от частоты  $f$  ( $\text{tg}\sigma = F_4(f)$ ) и уменьшения наклона зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от температуры  $K$  ( $\epsilon = F_5(K)$ ). На интервале горения  $[t_0, t_1]$ , кроме рассмотренного выше искажения формы  $i$ , отчетливо видны всплески активного тока, вызываемые дискретностью разряда. Дискретность барьерного разряда существенно усложняет его изучение.

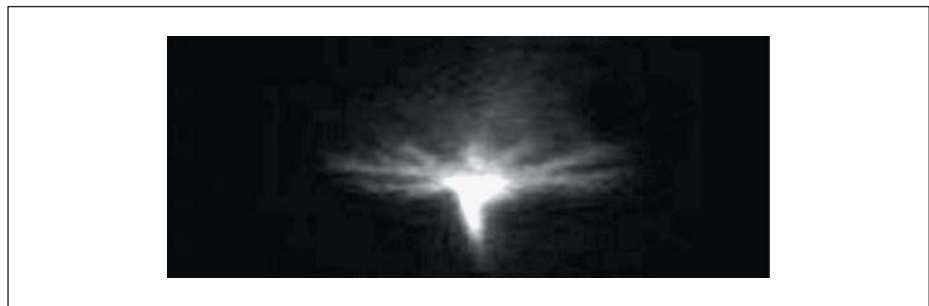


Рис. 14. Фотоструктура микроаряда

В настоящее время для исследований широко применяются современные методы кросс-корреляционной спектроскопии, высокоскоростной (пикосекундной) фотографии и математического моделирования.

На рис. 13 представлены фотоструктуры барьерного разряда в генераторе озона с одним диэлектрическим слоем. С точки зрения анализа генератор озона с одним диэлектрическим слоем является наиболее сложным объектом. Такой генератор, как электрический прибор, должен в принципе обладать «вентильными» свойствами. Металлический электрод (размещен снизу) имеет потенциал отрицательной полярности (катод). Электрод (сверху), имеющий потенциал положительной полярности (анод), покрыт диэлектрическим слоем. Разрядный промежуток генератора озона на рис. 13а приблизительно в 3 раза больше (около 3 мм), чем разрядный промежуток на рис. 13б (около 1 мм). Каждый канал микроаряда, как видно, состоит из ярко светящегося пятна на металлическом электроде, столба разряда и расширенной части, прилегающей к диэлектрическому слою. Интересно, что уменьшение разрядного промежутка (одинаковый объемный расход газа  $V, \text{м}^3/\text{с}$ ) приводит к уменьшению длины столба микроаряда и более полному заполнению разрядом объема реактора (увеличение  $\Lambda$ ). Можно утверждать, что форма разряда при этом изменяется. Средняя ширина каналов микроарядов и равномерность заполнения ими поверхности электродов увеличиваются. Если полярность электродов изменяется (металлический анод), то наблюдается более плотное размещение каналов микроарядов. При этом менее выражены области, прилегающие к диэлектрическому слою. Озон синтезируется, в основном, в расширенной части канала микроаряда, прилегающей к диэлектрическому слою. Из этого следует, насколько важно эффективное охлаждение именно диэлектрического слоя. Расширенная часть канала также имеет сложную структуру. На поверхности диэлектрического слоя возникают локальные скользящие разряды (рис. 14), которые и являются основными плазмохимическими «микрореакторами». Таким образом, различие в конструкциях генераторов озона барьерного разряда в объеме и генераторов озона скользящего

разряда не являются принципиальными. Физико-химические процессы в обоих типах генераторов во многом аналогичны. Этим объясняется высокая эффективность генераторов скользящего разряда, снижение производительности генераторов озона с одним диэлектрическим слоем и низкая эффективность безбарьерных генераторов озона [7–9]. Уменьшение величины разрядного промежутка, в том числе, исключает непроизводительные по озону области в объеме реактора. ■

Продолжение следует

## Литература

1. Филиппов Ю. В., Вобликова В. А., Пантелев В. И. Электросинтез озона. М.: Изд-во Московского университета, 1987.
2. Лунин В. В., Попович М. П., Ткаченко С. Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во Московского университета, 1998.
3. Самойлович В. Г., Гибалов В. И., Козлов К. В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во Московского университета, 1989.
4. Соколова М. В., Кривов С. А., Хулка Л., Питч Г. Влияние материала диэлектрического барьера и вытягивающего напряжения на структуру поверхностного разряда и выход озона // Тезисы докл. всерос. конф., посвящ. озону и другим экологически чистым окислителям, науке и технологиям. Москва, 7–9 июня 2005 г.
5. Озонаторное оборудование. Каталог продукции ОАО «Курганхиммаш» // <http://khm.zaural.ru>
6. Самойлович В. Г., Панин В. В., Крылова Л. Н. Современные тенденции в конструировании промышленных озонаторов // Тезисы докл. всерос. конф., посвящ. озону и другим экологически чистым окислителям, науке и технологиям. Москва, 7–9 июня 2005 г.
7. Пичугин Ю. П. Структура барьерного разряда и синтез озона // Тезисы докл. всерос. конф., посвящ. озону и другим экологически чистым окислителям, науке и технологиям. Москва, 7–9 июня 2005 г.
8. Kogelschatz U., Eliasson B., Egli W. Dielectric barrier discharges — principle and applications // J. Physique. 1997. Vol. IV-C4.
9. Brandenburg R., Wagner H., Morozov A. Axial and radial development of microdischarges of barrier discharges in  $\text{N}_2/\text{O}_2$  mixtures at atmospheric pressure // J. Physique. D: Appl. Phys. 2005. Vol. 38.