

Abstract

Sh. A. Bahtaev, A. Zh. Tojgozhinova, A. K. Kodzhabergenova

(Almaty university of power engineering & telecommunications, Almaty, Kazakhstan,
Kazakh national technical university after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan)

PHYSICS EDUCATION AND PROCESSES OZONE LOSSES IN THE NEGATIVE CORONA

Keywords: corona discharge, electron avalanches, corona layer, negative corona.

For ozone formation most favorable conditions are created in the negative corona flowing in the air, oxygen and their mixtures with other gases. The electrons have a higher ionization energy in the area, while the gas molecules in the outer crown region are in a state of thermal energy.

By using these elementary processes of formation and loss of electrons and ions can be made of equations of continuity for all the charged and neutral atoms and molecules of oxygen in terms of a negative corona in atmospheric air.

A mechanism of formation and decomposition of ozone in the gas phase, covering the basic physical and chemical processes in the corona discharge. In view of the sticking coefficient of electrons and negative ions mobilities installed energy of free electrons in the corona layer and outside the ionization zone. Compiled by the system of equations of continuity for all the charged and neutral atoms and molecules of oxygen and ozone in the conditions of a negative corona in atmospheric air.

УДК 331.41/43

Ш. А. БАХТАЕВ, А. Ж. ТОЙГОЖИНОВА, А. К. КОДЖАБЕРГЕНОВА

(Алматинский университет энергетики и связи, Алматы, Казахстан,
Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан)

**ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ПОТЕРИ ОЗОНА
В ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРОНЕ**

Аннотация. Рассмотрены физико-химические процессы в зоне ионизации униполярной короны, что связано с наиболее благоприятным условием образования озона в отрицательной короне, протекающей в атмосферном воздухе, кислороде и их смесях с другими газами. Детальный анализ этих процессов и учет их позволят поднять производительность и удельный выход озона в малогабаритных озонаторах на коронном разряде.

Ключевые слова: коронный разряд, электронные лавины, коронирующий слой, отрицательная корона.

Тірек сөздер: тәжді разряд, электрондық ағындар, тәжді разрядтың пайда болу ортасы, солполюстік тәжді разряд.

Keywords: corona discharge, electron avalanches, corona layer, negative corona.

Как известно [1-3], основные ионизационные процессы в коронном разряде протекают в области повышенной напряженности поля (в коронирующем слое), которая лежит вблизи поверхности электрода с малым радиусом кривизны (провод, острие и т.д.). При некотором напряжении между электродами начинают возникать отдельные электронные лавины или группы лавин. С повышением напряжения и достижением начальной напряженности поля короны (E_0) эти лавины вызывают появление достаточного числа свободных электронов, дающих начало новым лавинам. Ток разряда резко возрастает, устанавливается режим самостоятельного разряда. Для расчета параметров отдельных лавин, а также для установления критерия самостоятельности разряда обычно используются ионизационные коэффициенты Таунсенда α и γ .

Для образования озона наиболее благоприятные условия создаются в отрицательной короне, протекающей в атмосферном воздухе, кислороде и их смесях с другими газами. При этом электроны имеют высокие энергии в ионизационной области, тогда как молекулы газа во внешней области короны находятся в состоянии тепловой энергии. В связи с пространственно-временной дискретностью электронных лавин в чехле короны механизм образования озона в отрицательной короне можно условно разделить на три стадии:

1) Возникновение, развитие и окончание электронной лавины в области коронирующего слоя ($\sim 0,3\sqrt{r_0}$, см); время существования лавины – 50–100 нс. В этой стадии происходят: появление, размножение и, частично, исчезновение электронов, диссоциация, ионизация и возбуждение молекул кислорода.

2) Процессы прилипания электронов и появление отрицательных ионов кислорода; реакции атомов и возбужденных молекул кислорода с другими молекулами; образование озона и его релаксация в основное состояние. Процессы протекают в коронирующем слое; время второй стадии ~ 5 –10 мкс.

3) «Расплывание» нейтральных молекул озона в окружающее пространство за счет диффузии или уход из-за продувки газа; окончание медленных реакций; «рассасывание» отрицательных ионов кислорода и озона во внешнюю область разряда. Время стадии ~ 1 –10 мс.

В первой стадии происходят реакции диссоциации молекул кислорода:



Атом кислорода в результате тройного столкновения образует озон

(3)

где М – любая частица, например, молекула кислорода, озона, молекула примеси, атом кислорода и т.д.

Тройное столкновение обязательно, поскольку необходимо отвести избыток энергии. Тройное столкновение может быть представлено как два двойных:



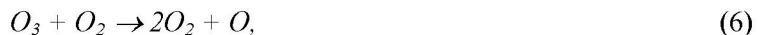
где O_3^- – молекула озона в возбужденном состоянии.

Основной реакцией разложения озона полагают следующую:



Продукты реакции O_2 колебательно возбуждены, которые релаксируют до основного состояния и особой роли не играют.

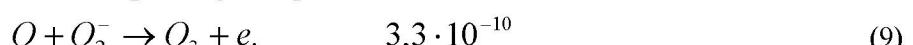
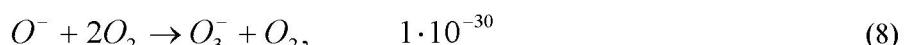
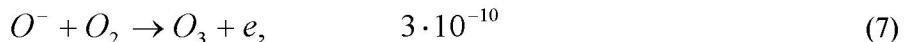
Ряд авторов вводят еще реакцию разложения озона синглетным кислородом



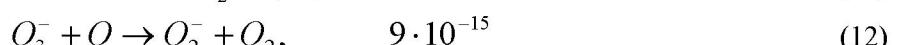
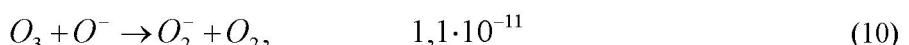
которые, в дополнение к (1–2), являются также реакциями образования O .

Описанный механизм образования и разложения озона в газовой фазе (1–6), охватывает основные физико-химические процессы в коронном разряде. Между тем в отрицательной короне эти процессы дополняются реакциями образования и потери озона с участием отрицательных ионов кислорода O^- , O_2^- , O_3^- . Приведем основные из них и константы скорости реакций K .

Образование озона



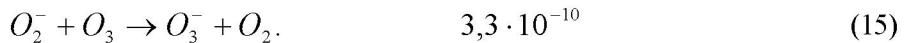
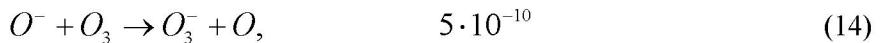
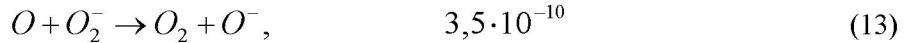
Разложение озона



где константы скорости реакций K заимствованы из работ авторов [4, 5]. Единица измерений K для реакций второго порядка $\text{см}^3/\text{молек}\cdot\text{с}$, а для третьего – $\text{см}^6/\text{молек}\cdot\text{с}$. Константы приведены для температуры 300К.

Образование отрицательных ионов кислорода и озона в коронирующем слое идет эффективно из-за положительного сродства с электронами O (1,46эВ) и O_2 (0,44эВ), и это, в большей степени

относится к O_3 ($2,1\text{эВ}$). Ввиду того, что носителями заряда во внешней области разряда являются отрицательные ионы кислорода и озона, то постоянно происходит перезарядка этих ионов



Как было установлено [6], при измерении суммарной подвижности отрицательных ионов значения ее ($2,61\text{--}5,94$) намного превосходят табличные данные ($2,24\text{--}3,2$), что можно объяснить значительной долей присутствия электронов во внешней области отрицательной короны. Также было отмечено, что максимум коэффициента прилипания в атмосферном воздухе лежит в области энергии электрона около $0,4\text{ эВ}$ и поэтому, часть отрицательных ионов образуется вне коронирующего слоя разряда. Следует также предполагать, что концентрация O_3^- в разрядном промежутке должна превалировать над концентрацией нейтральных молекул озона [7]. Следует отметить в этой связи, что электроны, имея большую энергию у поверхности проволоки при подходе к границе коронирующего слоя, значительно теряют ее из-за ослабления электрического поля. Если на границе коронирующего слоя ($41\text{В/см}\text{ mm}\text{ рт.ст.}$) электрон имеет энергию более 3эВ , то с удалением от коронирующего слоя, т.е. во внешней области, его энергия становится порядка ($0,5\text{--}1\text{эВ}$).

Другим определяющим фактором для коронного разряда является значение коэффициента прилипания электронов к молекулам и атомам газа, который заполняет разрядный промежуток. Оказалось, что значения коэффициента прилипания электронов в воздухе и в чистом кислороде существенно отличаются друг от друга и зависят от величины энергии электронов [8]. При этом максимум коэффициента прилипания для кислорода лежит в области энергии электрона $2,2\text{ эВ}$, а для воздуха – ниже $0,4\text{ эВ}$, причем для кислорода его значение выше на порядок, чем для воздуха. Это значит, что захват электронов молекулами и атомами кислорода происходит интенсивно в коронирующем слое, тогда как в атмосферном воздухе процессы прилипания электронов значительно отодвигаются во внешнюю область короны.

Отношение плотности электронной составляющей тока короны j на расстоянии r к начальной j_0 на границе зоны ионизации r_i определяется для цилиндрической системы электродов следующим выражением [9]:

$$\frac{j}{j_0} = \exp \left[-nQ \frac{2\varepsilon}{m_e} \cdot \frac{r}{V_e} \right], \quad (16)$$

где n – концентрация нейтральных молекул кислорода; Q – суммарное поперечное сечение взаимодействия электронов; ε – энергия электронов; m_e – масса электронов; V_e – скорость электронов, выходящих из зоны ионизации коронного разряда.

Расчеты, выполненные в работе [7] по этой формуле, дали следующие результаты: для кислорода на расстоянии $r = 0,3\text{мм}$ это отношение составило $j/j_0 = e^{-30}$, в то время как для воздуха на расстоянии $r = 0,65\text{мм}$ оно получилось равным $j/j_0 = 0,5$. Действительно можно отметить, что электронная компонента суммарного тока короны пренебрежимо мала в кислороде и внушительна в воздухе. Существенный вклад электронов в общий ток короны в атмосферном воздухе также отмечены другими авторами [10].

При определении подвижности отрицательных ионов в унипольярной короне учитывалось присутствие целого ряда стабильных ионов кислорода в атмосферном воздухе (O^- , O_2^- ,

O). Теперь к этому ряду необходимо добавить низкоэнергичные электроны во внешней области короны, которые присутствуют, а также возникают при различных химических реакциях в разряде и в дальнейшем участвуют только в процессах прилипания. Кроме того, эти ионы в разрядном промежутке вступают в реакции с молекулами и атомами газа, образуя другие разновидности атомов и молекул (O , O_3).

В таблице 1 представлены наиболее часто встречающиеся химические реакции в зоне отрицательной короны в атмосферном воздухе.

Таблица 1 – Реакции образования и разложения озона в отрицательной короне

№ п/п	Реакции	К	№ п/п	Реакции	К
1	O+O2=O3+e	3,10-10	9	O2-+O2=2O2+e	2,2,10-14
2	O-+O3=O2-+O2	1,1.10-11	10	O2-+O=O3+e	3,3.10-10
3	O-+O3=O3-+O	3,5.10-10	11	O3-+O=O2-+O2+	9.10-15
4	O-+O3=2O2+e	3,2.10-10	12	O3+O2=O+2O2	1,9.10-27
5	O-+O=O2+e	3.10-10	13	O-+2O2=O3-+O2	1. 10-30
6	O-+O2=O2-+O	5.10-10	14	O+2O2=O3+O2	5,5.10-31
7	O2-+O3=O3-+O2	3,3.10-10	15	O2-+2O2=O4-+O2	1,5.10-31
8	2O+O2=O2+O2	1,5.10-35	16	O4-+O=O3-+O2	4.10-10

Константы скорости реакций К приведенные в таблице, заимствованы из работ авторов [4, 5, 10]. Единица измерений К для реакций второго порядка – см³/с, а для третьего – см⁶/с.

С помощью приведенных элементарных процессов образования и потери электронов и ионов может быть составлена система уравнений непрерывности для всех заряженных и нейтральных атомов и молекул кислорода в условиях отрицательной короны в атмосферном воздухе. Введем следующие обозначения: K₁ и K₂ – константы скорости реакции образования и потери электронов, ионов и O₃ (принято ≈ 10–10 см³/с); n₁, n₂, n₃ – плотности O, O₂ и O₃ (см⁻³); n₄, n₅, n₆, n₇ – плотности e, O⁻, O₂⁻ и O₃⁻; κ₁, κ₂, … κ₄ – соответственно их подвижности. Для примера приведем уравнения непрерывности для электронов (n₄), ионов O⁻ (n₅), O₂⁻ (n₆) и O₃⁻(n₇):

$$\begin{aligned} \kappa_1 E \frac{dn_4}{dr} &= (n_5 n_3 + n_5 n_2 + n_5 n_1 + n_6 n_2 + n_6 n_1) K_{14} - (n_4 n_1 + 2n_4 n_2 + n_4 n_3) K_{24}, \\ \kappa_2 \frac{dn_5}{dr} &= (n_4 n_2 + n_7 n_4 + n_4 n_1) K_{15} - (n_5 n_2 + n_5 n_3 + n_5 n_1) K_{25}, \\ \kappa_3 E \frac{dn_6}{dr} &= (n_5 n_2 + n_5 n_3) K_{16} - (n_6 n_3 + n_6 n_1 + n_6 n_2) K_{26}, \\ \kappa_4 E \frac{dn_7}{dr} &= (n_5 n_3 + n_6 n_3) K_{17} - (n_7 n_2 + n_7 n_1) K_{27}, \end{aligned} \quad (17)$$

где Е – напряженность электрического поля во внешней области короны.

В этих уравнениях использованы дополнительные реакции для потерь e, O₃⁻ которые не вошли в таблицу 1. Уравнение непрерывности в общем виде выглядит следующим образом

$$\kappa_i E \frac{dn_i}{dr} = K_{1i} \sum_{l,m}^7 n_l n_m - K_{2i} \sum_s^7 n_s n_i, \quad (18)$$

где κ_i - подвижность; K_{1i}, K_{2i} - константы скорости реакции; n_i - плотность i -заряженной компоненты потока ионов, а s - их потери.

Ввиду того, что в реакциях образования и потери участвуют атомы и молекулы (O, O₂, O₃), электроны (e) и отрицательные ионы (O⁻, O₂⁻, O₃⁻) кислорода индексы ℓ, m, s могут иметь значения от 1 до 7. Индексом i обозначаются заряженные частицы, и поэтому в соответствии с нашими обозначениями он имеет значения от 1 до 4.

В частности, используя уравнение (18) можно показать изменение плотности электронов во времени в разрядном промежутке

$$n_4 = n_0 \exp \int_{t_0}^t \left(K_{14} \sum_{l,m}^7 \frac{n_l n_m}{n_l + n_m} - K_{24} \sum_s^7 \frac{n_4 n_s}{n_4 + n_s} \right) dt, \quad (19)$$

где n_0 – плотность электронов на границе коронирующего слоя (r_i); t_0 - начальное время старта электронов.

Общий смысл степени экспоненты (19) означает: 1-й член – частота образования новых электронов из-за процессов отрыва, 2-й – общепринятая частота прилипания, наличие первого члена растягивает хвост экспоненты n_4 в сторону внешней области короны, что существенно увеличивает среднюю подвижность отрицательных ионов.

Общее рассмотрение системы уравнений (18) позволяет сделать следующие выводы: значение плотности электронов во внешней области разряда мало ($> 7-8$ мм) и стремится к нулю у наружного электрода: ионы O^- имеют высокую плотность вблизи границы коронирующего слоя (возможно, максимум), которая постепенно падает: плотности ионов O_2^- и O_3^- у наружного электрода составляют 0,5 и 0,3 части общего тока коронного разряда. Оценочные расчеты плотностей ионов O^- , O_2^- , O_3^- по формуле (18) для нормальных атмосферных условий дают следующие отношения между ними [12]

$$\frac{[O_2^-]}{[O^-]} = 1,72; \quad \frac{[O_3^-]}{[O^-]} = 1,32; \quad \frac{[O_3^-]}{[O^-]} = 1,28. \quad (20)$$

Описанная картина взаимосвязи химических реакций в зоне короны может несколько измениться, если будут рассмотрены процессы, протекающие с участием возбужденных атомов и молекул кислорода и азота. Между тем, результаты анализа данных таблицы 1 и решения уравнений (18–20) позволяют получить качественную картину распределения плотности озона в разрядной зоне отрицательной короны, а также конкретизировать те элементарные процессы, которые участвуют в образовании и потере озона [13].

Выводы. Описан механизм образования и разложения озона в газовой фазе, охватывающий основные физико-химические процессы в коронном разряде. С учетом коэффициента прилипания электронов и подвижностей отрицательных ионов установлены энергии свободных электронов в коронирующем слое и вне зоны ионизации. Составлена система уравнений непрерывности для всех заряженных и нейтральных атомов и молекул кислорода и озона в условиях отрицательной короны в атмосферном воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Энгель А., Штеенбек М. Физика и техника электрического разряда в газах. – В 2-х т. / Пер. с англ. – М.; Л.: ОНТИ. – Т. 1. – 1935. – 251 с.
- 2 Капцов Н.А. Электрические явления в газах и вакууме. – М.; Л.: Гостехиздат, 1950. – 836 с.
- 3 Лёб Л. Основные процессы электрических разрядов в газах / Пер. с англ. – М.; Л.: Гостехиздат, 1950. – 672 с.
- 4 Смирнов Б.М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. – М.: Атомиздат, 1974. – 456 с.
- 5 Lecuiller M., Goldman M. // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 1988. – Vol. 21, N 1. – P. 51-56.
- 6 Бахтаев Ш.А., Бокова Г.И., Петров В.С. К вопросу о механизме образования озона в унипольярной короне // Межвуз. сб. КазПИ «Взаимодействие нейтральных и заряженных частиц с веществом». – Алма-Ата, 1991. – С. 60-63.
- 7 Gernak M., Skalny S., Veis S. // Asta. Phys. Slov. – 1979. – Vol. 29, N 1. P. 31-38.
- 8 Masuda S. // IEEE Trans. Ind. Appl. – 1986. – Vol. 22, N 4. – P. 886-891.
- 9 Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизованных газах / Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. 832 с.
- 10 Мнацакян А.Х., Найдис Г.В., Соловьев Ю.М. К теории коронного разряда в нагретом воздухе // ТВТ. – 1968. – Т. 24, № 6. – С. 1060-1066.
- 11 Ono S., Teil S. // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 1984. – Vol. 17, N 10. – P. 1999-2008.
- 12 Алмагамбетов Б.Н., Бахтаев Ш.А., Даuletbaev Т.С. Электросинтез озона и озонная технология // Комплексное использование минерального сырья. – 1993. – № 6. – С. 38-43.
- 13 Бахтаев Ш.А., Бокова Г.И. Эффективность получения озона в отрицательной короне. Информ. листок / КазгосИНТИ. – 1996. – № 108. – 2 с.

REFERENCES

- 1 Engel A., Steenbeck M. Physics and technology of electrical discharges in gases. In 2 volumes. Trans. from English. M.; L.: DSTI. Vol. 1. 1935. 251 p.
- 2 Kaptsov N.A. Electrical phenomena in gases and vacuum. M.; L.: Gostekhizdat, 1950. 836 p.
- 3 Loeb L. Basic processes of electrical discharges in gases. Per. from English. M.; L.: Gostekhizdat, 1950. 672 p.
- 4 Smirnov B.M. Ions and Excited Atoms in plazme. M.: Atomizdat, 1974. 456 p.
- 5 Lecuiller M., Goldman M. J. Phys. D.: Appl. Phys. 1988. Vol. 21, N 1. P. 51-56.
- 6 Bahtaev S.A., Bokova G.I., Petrov V.S. On the mechanism of the formation of ozone in the unipolar corona. Mezhvuz. sb. KazPI «Interaction of neutral and charged particles with matter». Alma-Ata, 1991. – P. 60-63.

-
- 7 Gernak M., Skalny S., Veis S. Asta. Phys. Slov. 1979. Vol. 29, N 1. P. 31-38.
8 Masuda S. IEEE Trans. Ind. Appl. 1986. Vol. 22, N 4. P. 886-891.
9 Mc Daniel I. collision processes in ionized gases. Lane. from English. Wiley, New York, 1967. 832 p.
10 Mnatsakanian A.H., Naydis G.V., Solozobov Y.M. On the theory of corona discharge in a hot air. TVT. 1968. Vol. 24, N 6. P. 1060-1066.
11 Ono S., Teil S. J. Phys. D.: Appl. Phys. 1984. Vol. 17, N 10. P. 1999-2008.
12 Almagambetov B.N., Bahtaev S.A., Dauletbaev T.S. Electrosynthesis of ozone and ozone technology. Integrated use of mineral raw materials. 1993. N 6. P. 38-43.
13 Bahtaev S.A., Bokova G.I. Ozone production efficiency in the negative corona. Inform. listok. KazgosINTI, 1996. N 108. 2 p.

Резюме

Ш. А. Бахтаев, А. Ж. Тойгожинова, А. К. Қоджабергенова

(Алматы Энергетика және байланыс университеті, Алматы, Қазакстан,
К. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан)

СОЛПОЛЮСТІК ТӘЖДІ РАЗРЯДТА ОЗОННЫҢ ПАЙДА БОЛУЫ МЕН ЖОҒАЛУ ПРОЦЕСТЕРИНІҢ ФИЗИКАСЫ

Тәжді разрядтағы басты физика-химиялық процестердің көмкініктерінде отырып, озонның газдық фазада пайда болу және жоғалу механизмі сипатталған. Еркін электрондардың жабысқақтық коэффициентін және иондардың жүргектігін пайдалана отырып, электрондардың разрядтың тәжінде және сыртқы ортадағы энергиялары табылған. Атмосфералық ауадағы солполюстік тәжді разрядта оттегі мен озонның зарядталған және нейтралды атомдары мен молекулалары үшін үздіксіз тендеуінің жүйесі күрьылған.

Тірек сөздер: тәжді разряд, электрондық ағындар, тәжді разрядтың пайда болу ортасы, солполюстік тәжді разряд.